

Apparate.

J. J. Griffin & Co., *Kontinuierlich fließende Wasch(Spritz)flasche.* Man verschließt *A* (Fig. 18) mit dem Daumen und bläst Luft durch das Mundstück bis zu einem bestimmten Druck in der Flasche. Wird dann mit dem Einblasen aufgehört, so wird durch Ventil *B* genügend Luft zurückgehalten, damit ein Strom Fl. durch die Ausflußöffnung fließt. Das Auströmen hört sofort auf, wenn der Daumen von *A* weggenommen wird. Deswegen eignet sich der App. besonders zum Füllen kleiner Meßgefäße etc. bis zu einem bestimmten Volumen. (The Analyst 31. 34. Januar. London.)

BLOCH.

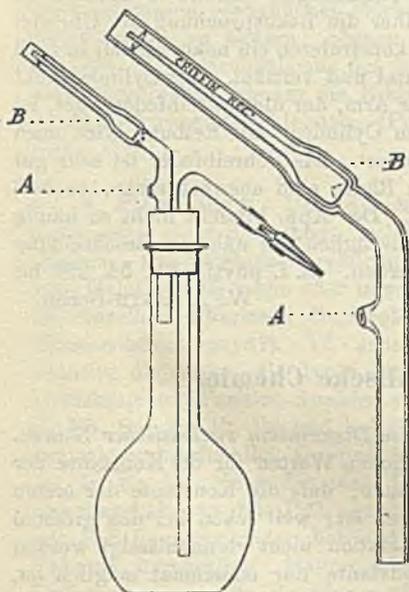


Fig. 18.

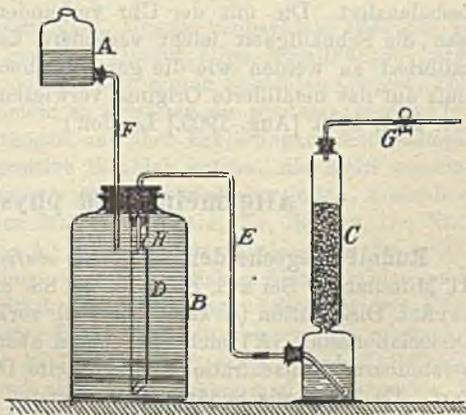


Fig. 19.

A. W. Gregory, *Neue Form eines Gasentwicklungsapparates.* Fig. 19. Besonders geeignet zur starken und ununterbrochenen Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Die Anordnung ist aus der Figur zu ersehen. *B* faßt etwa 5 l. *E* ist durch Kork in *H* eingebracht; am Ende von *E* ist Loch *H*. Im Turm *C* ist oben Schwefeleisen, *A* und *B* sind mit verd. HCl gefüllt. Beim Öffnen von *G* fließt S. in *C*, erzeugt H_2S ; beim Schließen von *G* läuft die teilweise verbrauchte, schwerere S. durch *D* auf den Boden von *B* zurück. Beim Wiederöffnen fließt frische S.

durch *H* nach dem Turm. So kommt immer die stärkste *S.* mit Schwefeleisen in Berührung. (Chem. News 93. 27. 19/1.) BLOCH.



Fig. 20.

A. Villiers, *Ein neues Wasserstrahlgebläse*. Der Bau des von der Firma ALVERGNIAT-CHABAUD angefertigten App. ist aus Fig. 20 ersichtlich. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 9. 15/1.) WOX.

K. Ulrich, *Apparat zum Entlüften und Spindeln von lufthaltigen Flüssigkeiten, speziell von Rübensäften*. Es wird ein App. beschrieben, der gestattet, lufthaltige Fl. vor der Best. ihres spezifischen Gewichtes durch eine Luftpumpe zu entlüften u. die entlüftete Fl. in einen Cylinder zu drücken, wo sie sogleich gespindelt werden kann. — D.R.G.M. — Zu beziehen von GEORG SCHMIDT & v. D. ELTZ, Schmiedefeld, Kreis Schleusingen. (Chem.-Ztg. 30. 90. 31/1.) BLOCH.

Robert Ludwig Mond und Meyer Wildermann, *Über einen neuen verbesserten Chronographen*. Die üblichen Instrumente leiden an dem Mangel, dass die bewegten Teile viel zu schwer und daher die Beanspruchung der Uhr viel zu groß ist. Die Vf. konstruieren ein neues Modell in zwei Ausführungen: horizontal und vertikal. Der Cylinder steht fest, u. nur ein leichter Arm, der die Schreibfeder trägt, ist beweglich u. beschreibt eine Spirallinie um den Cylinder. Die Reibung wird noch durch Anwendung von Friktionsrädern vermindert. Die Schreibfeder ist sehr gut ausbalanciert. Die mit der Uhr verbundenen Räder sind auswechselbar, so dass man die Schnelligkeit leicht verändern kann. Der App. braucht nicht so häufig kalibriert zu werden wie die gewöhnlichen. Bezüglich der näheren Beschreibung muss auf das detaillirte Original verwiesen werden. (Z. f. physik. Ch. 54. 294 bis 304. 23/1. 1906. [Aug. 1905.] London.) W. A. ROTH-Berlin.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rudolf Wegscheider, *Über die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren*. (II. Mitteilung.) Bei swl. *SS.* oder bei *SS.* mit hohen Werten für die Konstante der zweiten Dissociation (*s*) kann der Fall vorkommen, dass die Konstante der ersten Dissociationsstufe (*K*) nicht aus Verss. abzuleiten ist, weil schon bei den größten herstellbaren Konzentrationen die zweite Dissociation nicht vernachlässigt werden darf. Da auch die Schätzung der ersten Konstante nur manchmal möglich ist, lässt sich in solchem Falle die früher gegebene Berechnung von *s* (Monatshefte f. Chemie 23. 599; C. 1902. II. 837) nicht verwenden. Vf. hat nun die l. c. angegebene Rechnung fortgeführt, um *K* und *s* gleichzeitig aus denselben Verss. bestimmen zu können, wobei er sich den notwendigen Näherungswert von *K* auf Grund der bekannten Gesetzmäßigkeiten oder durch Probieren verschafft, einen oberen Grenzwert auch nach dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz aus der Leitfähigkeit bei der größten Konzentration berechnet, einen Näherungswert von *s* aber entweder auch aus Gesetzmäßigkeiten ableitet oder ihn mit Hilfe des angenäherten *K* aus der Leitfähigkeit für die größte Verdünnung berechnet. (Monatshefte f. Chemie 26. 1235—39. Nov. [13/7.*] 1905. Wien. I. chem. Lab d. Univ.) LEIMBACH.

Th. Tommasina, *Über die kinetische Theorie des Elektrons als Grundlage der Elektronentheorie der Strahlungen.* Nach J. J. THOMSON besteht die ganze Masse eines Körpers aus Äther; seine ganze kinetische Energie ist kinetische Energie des Äther. Man nimmt gewöhnlich an, daß die Masse des negativen Elektrons mit der Bewegungsgeschwindigkeit des Elektrons selbst wächst; richtiger sagt man, daß die Geschwindigkeit um so größer ist, je größer der Wert e/m ist. Nur Elektronen von gleicher Größe haben dieselbe Ladung. Die sich schneller fortbewegenden negativen Elektronen besitzen eine geringere Ladung, sind also kleiner. Die Geschwindigkeit des negativen Elektrons kann höchstens im ersten Augenblick gleich der Lichtgeschwindigkeit sein. Die „Energie“ des Elektrons ist tatsächlich ein Widerstand gegen die Fortbewegung. — Das negative Elektron ist eine Vakuole im Äther. Die positiven Elektronen kann man nicht fassen, weil der ganze Äther aus ihnen besteht. Die einzig vorhandene Materie ist die des Äthers. Vf. definiert die „Materie“ als „diskontinuierliche, die Bewegung erzeugende Ausdehnung.“ Alle Körper und physikalischen Kräfte bestehen aus Bewegungsformen. Zwei Körper ziehen sich nicht an, sondern werden durch die Wrkg. des Feldes gegeneinander getrieben. Die NEWTONSche Schwerkraft ist elektromagnetisch, die Ponderabilität elektrostatisch. Die D. des Äthers ist nicht unendlich klein, sondern ungeheuer groß. — Die Eigenschaften der chemischen Atome müssen von interatomistischen, kinetischen Anordnungen abhängen. Man braucht nicht die Menge der Materie im chemischen Atome zu variieren, sondern die Geschwindigkeiten u. die Bahnen der im Atominneren vorhandenen Wirbel. Da wir noch kein Mittel haben, diese Größen eigemüchtig zu ändern, können wir noch nicht ein Element in ein anderes verwandeln. Der Mechanismus des Äthermoleküls u. des negativen Elektrons werden näher besprochen, ebenso die Erklärung der verschiedenen elektrischen Phänomene durch Elektronenverschiebung. (Physikalische Ztschr. 7. 56—62. 15/1. 1906. [25/10. 1905.] Genf.)

W. A. ROTH-Berlin.

N. Piltschikow, *Über die Moserstrahlen.* MOSER beobachtete 1842 das Vorhandensein einer Strahlung, welche gewisse, absolut reine Metallflächen hervorbringen. Die Strahlen durchdringen verschiedene dünne Schichten (Papier, Zelluloid, Gelatine, Al) mehr oder minder leicht u. affizieren die photographische Platte. Im einzelnen differieren die Beobachtungen und ihre Erklärungen (Metalldämpfe?, Wasserstoffsuperoxyd?). Vf. nennt positive Strahlen solche, die AgBr zersetzen, negative diejenigen, die durch Licht zersetztes AgBr wiederherstellen, neutrale die unwirksamen. Positive Strahlen senden Mn, Al, Zn, Cd, Te, Se, Fe, Co, Ni, Si, B, Pb, Sn, Zr, Pt, Pd und kolloidales Ag aus, negative Strahlen Os, Ta u. Ti(?), neutrale wahrscheinlich Cu und Messing. Keine merklichen Moserstrahlen senden Au, Ir, Ro, Ru, Mo u. Hg aus. Die Stärke der Strahlung wächst mit dem Feuchtigkeitsgehalt; in mit P_2O_5 getrockneter Luft ist die Strahlung sehr schwach, in mit H_2SO_4 getrockneter beträchtlich, in feuchter Luft stark, im GEISSLERSchen Vakuum unmerklich. Magnetische und elektrische Felder sind wirkungslos. Ein Luftstrom lenkt die Strahlung ab. Positive und negative Moserstrahlen erregen sekundäre Strahlungen. Die Strahlen können keine Dämpfe sein. Selbst angenommen, die vom Pt ausgesandten Moserstrahlen wären Pt-Dämpfe, dann müßten die Dämpfe von dünnem Ag-Blech unter der B. einer Legierung absorbiert werden, die Strahlen gehen aber hindurch. H_2O_2 kann die Erscheinungen ebenfalls nicht hervorrufen; denn dann müßte das bei der Oxydation von Cd entstehende H_2O_2 anders sein als das bei der Oxydation von Os oder Ta entstehende; denn in einem Falle wird AgBr zersetzt, im anderen zersetztes wiederhergestellt. Vf. nimmt das Vorhandensein subatomistischer Gruppen an, d. h. schwerer, langsam beweglicher Ionen, die sekundär bei der Oxydation der Metalle entstehen. Die Moserstrahlen

durchdringen die Epidermis, was therapeutisch wichtig ist. Man müßte die Wrkg. positiver u. negativer Strahlen miteinander vergleichen. Im Original werden zwei „Mosero graphien“ abgebildet. (Physikalische Ztschr. 7. 69—70. 15/1. 1906. [22/11. 1905.] Charkow. Phys. Lab. Techn. Inst.)
W. A. ROTH-Berlin.

P. Gruner, *Beitrag zu der Theorie der radioaktiven Umwandlung*. In die allgemeine angenommene Theorie von der Umwandlung der Atome als Quelle der radioaktiven Erscheinungen haben sich allmählich Hilfsypothesen eingeschlichen. Vf. erörtert die Grundgedanken u. diskutiert sie mathematisch. Wir messen nicht den Umwandlungsprozess, sondern nur die Begleiterscheinungen, die radioaktiven Wrkgg. Die Zahl der umwandlungsfähigen, also radioaktiven Atome nimmt nach derselben Exponentialfunktion ab, wie die Intensität der radioaktiven Wrkg. — In der Formel für die Abklung der induzierten Radiumaktivität von CURIE und DANNE stecken die beiden Hilfsypothesen RUTHERFORDS, daßs jedes Atom beim Zerfall nur ein neues Atom liefert, und daßs bei der Verwandlung $RaB \rightarrow RaC$ keine Elektronenstrahlen erzeugt werden. Letztere Annahme ist bei der relativen Größe von k_3 unstatthaft ($k_3 = ca. 7k_4$). (Ann. der Physik [4] 19. 169—81. 18/1. 1906. [Dez. 1905.] Bern.)
W. A. ROTH-Berlin.

Otto Wigger, *Zur Charakteristik der α - und γ -Strahlen*. Nach einer eingehenden Zusammenstellung unserer Kenntnisse über die Natur und Ladung der α -Strahlen beschreibt Vf. seine eigenen Vers., die in der Messung ihrer Absorption, entladenden Wrkg. und Ablenkung im Magnetfeld bestehen. Die Absorption ergab sich durch die Messung der Ionisation, nachdem die Strahlen verschiedene dicke Luftschichten passiert hatten. Als Strahlungsquelle diente *Radiotellur* und *Radio-blei*. Eine Luftschicht von ungefähr 4 cm genügt, um alle Strahlen zu absorbieren; der Absorptionskoeffizient wächst im Einklang mit älteren Erfahrungen stark mit Entfernung von der Strahlungsquelle; hieraus folgt, daßs es sich nicht um Strahlen nach Art der Lichtstrahlen, sondern um eine materielle Strahlung handelt. Zur Unters. der entladenden Wrkg. wurde ein Radiotellurstab u. ein Metallcylinder durch ein Vakuum getrennt. War ersterer geerdet, so erfolgte am Cylinder rasch eine Entladung von positiver u. langsam die von negativer Elektrizität. War andererseits der Cylinder geerdet, so wurde am isolierten Stab die positive Ladung rascher als die negative zerstört. Diese Vers. beweisen, daßs vom Radiotellur neben den stark absorbierbaren α -Strahlen auch negativ geladene Teilchen ausgehen (THOMSON). Bei einer Feldstärke von 1000—1400 C.G.S.-Einheiten wird der größte Teil dieser negativen Strahlen abgelenkt. Ob diese β -Strahlen, die ebenfalls leicht absorbierbar sind, mit und neben den α -Strahlen ausgehen, oder ob sie erst durch die α -Strahlen erzeugt werden, ist noch nicht zu entscheiden. Eine magnetische Ablenkung der α -Strahlen des *Radiotellurs* konnte mit Hilfe der photographischen Platte nicht konstatiert werden; da BECQUEREL mit Ra und ähnlichen Feldstärken eine solche beobachtet hat, so können die α -Strahlen des Ra nicht mit denen des *Radiotellurs* identisch sein; diese müssen daher eine viel größere M. besitzen.

Zur Unters. der Absorption von γ -Strahlen dienten 12 mg reines $RaBr_2$ und wiederum die elektrische Methode, als absorbierender Stoff Blei. Nach Durchdringung von 1,6 cm Pb ist der Absorptionskoeffizient dieser stark durchdringenden γ -Strahlen völlig konstant. Hierin liegt ein Beweis dafür, daßs diese Strahlen nicht Kathoden-, sondern Röntgenstrahlen sind. Der von den Sekundärstrahlen herrührende Effekt muß durch deren Absorption in einer Bleischicht eliminiert werden. Dann ergab sich der Absorptionskoeffizient verschiedener Stoffe für γ -Strahlen sehr genau proportional ihrer Dichte. Die untersuchten Stoffe waren Hg, Pb, Cu, Fe, Zn, Al, S, C. Für C wurde ein etwas abweichender Wert gefunden,

doch ist derselbe wahrscheinlich durch Versuchsfehler entstellt. (Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik 2. 391—433, 26/1. Göttingen. Physik. Inst. Univ.) SACKUR.

C. Feliciani, *Radioaktivität der Schlammte verschiedener Mineralquellen in Latium*. Vf. isoliert seine Elektrometer mit „Pecit“, das besser als das gewöhnliche Prod. aus Paraffin und Schwefel wirkt. Vf. misst die Zeit, die die Blättchen gebrauchen, um sich von 150 auf 137 Volt zu entladen, und bezieht die Radioaktivität auf Urannitrat ($\equiv 10$ gesetzt). 10 g pulverisierten Schlammes werden jedesmal benutzt. Die Zerstreuung durch die Luft bleibt während dreier Monate fast konstant und wird in Rechnung gezogen. Untersucht werden Sedimente der Quellen bei Civitavecchia (Maximum Salz-Schwefelquelle Ficoncella 55°, Aktivität 31), bei Tolfa (Maximum Bagnarello [Salz-Schwefel] 42°, Aktivität 21), bei Canino (35°, Aktivität 29), bei Rom, Ferentino, Terracina und aus den Pontinischen Sümpfen, die kälter und schwächer sind. Nur der Sumpf von Tabio mit der Aktivität 20 nähert sich den für die heißen Quellen gefundenen Werten. In einem Distrikt braucht indessen die heißeste Quelle nicht die radioaktivste zu sein. Der Abfall der induzierten Aktivität wird für die drei stärksten Schlammte gemessen. Die Kurven setzen sich aus zwei Teilen zusammen. Der zweite Teil mit langsamem Abfall ähnelt dem für das Thorium beobachteten Kurven (λ für Th 0,0011, für die drei Schlammproben von Ficoncella, Taurina und Bagnarello 0,00116, 0,00107, 0,00138). Vielleicht ist auch Ra vorhanden. Die Abhängigkeit der induzierten Aktivität von der Expositionsdauer wird bestimmt. Der Abfall ist bei langer Exposition anfangs rapide, nachher schwächer, bei kurzer Exposition ist der Abfall von vornherein gering, wohl weil weniger induzierte Aktivität des Ra niedergeschlagen ist. Der Abfall weist wieder auf die Ggw. von Th hin. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 674—81. [17/12.* 1905.] Rom. Phys. Inst. d. Kgl. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Mascart, *Über n-Strahlen*. Einer Anzahl von Forschern ist es nicht gelungen, die von BLONDLOT entdeckten n-Strahlen zu beobachten. Negative Ergebnisse können jedoch niemals als zuverlässig anerkannt werden, da sie möglicherweise auf eine Unzulänglichkeit der apparativen Anordnung zurückgeführt werden können. Vf. hat mit besonderer Vorsicht die Brechung der von einer Nernstlampe erzeugten n-Strahlen durch ein Aluminiumprisma untersucht. Ein Schirm mit einer Linie eines phosphoreszierenden Sulfids wurde auf einer Teilmaschine bewegt und die Stelle eines Intensitätsmaximums notiert. Das Brechungsspektrum besitzt mehrere solcher stark ausgeprägter Maxima. Die Ablesungen wurden von 4 verschiedenen Beobachtern, darunter von BLONDLOT selbst, ausgeführt und führten völlig übereinstimmend zu denselben Werten. Besonders BLONDLOT ist im Stande, außerordentlich scharfe Helligkeitsunterschiede wahrzunehmen. Die Maxima wurden stets an den hellen Stellen gefunden, in welcher Richtung auch der Schirm sich bewegte. Man muß zur Ausführung dieser Unterss. allerdings eine hervorragende Schärfe und ein besonderes Anpassungsvermögen besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 122—24. [15/1.*]) SACKUR.

C. Gutton, *Photographische Versuche über die Wirkung der n-Strahlen auf einen oscillierenden Funken*. Wenn man auf den primären Funken eines HERTZschen Oscillators n-Strahlen auffallen läßt, so wird nach BLONDLOT der sekundäre Funken schwächer. Diese Erscheinung ist schlecht zu beobachten, weil der sekundäre Funken an und für sich inkonstant ist. Läßt man diesen jedoch zwischen 2 Metallspitzen überspringen, die leichter als Pt verdampfen, so erhält man einen regelmäßigen Funken, der sich gut photographieren läßt. Bei Anwendung von Messing gelang es dem Vf., bei 37 Verss. die Abnahme des sekundären Funkens bei Auf-

fallen von n-Strahlen auf den primären photographisch nachzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 145—49. [15/1.*].) SACKUR.

P. Vaillant, *Über die Veränderungen der Emissionsspektren einiger elektrischer Lampen mit der Temperatur.* Eine COOPER-HEWITTSche Lampe hat bei gewöhnlicher Belastung und 110 Volt Spannung einen Stromverbrauch von 200 Watt. Doch brennt sie auch bei niedrigerer Stromstärke. Für jeden Stromverbrauch ist die Temperatur konstant, und die Intensität des emittierten Lichts kann für verschiedene Wellenlängen bestimmt werden. Dies geschah für die Wellenlängen 578, 546 und 492 $\mu\mu$. Es ergab sich bei der Veränderung der Belastung von 200 auf 99 Watt eine Abnahme der relativen Intensitäten dieser Linien von 1 auf die Werte, bezw. 0,341, 0,398 und 0,449. Die Strahlungsintensität wächst also auffallenderweise um so rascher, je länger die Welle ist. Hg-Dampf verhält sich also umgekehrt wie feste Körper, möglicherweise deswegen, weil er bei geringerer Belastung eine kleinere M. hat und deswegen relativ heifser ist.

Ferner wurden die Intensitäten von 6 Wellenlängen zwischen 459 und 760 $\mu\mu$ bei einer Kohlenfadenlampe (16 Kerzen), einer Tantal- (25 Kerzen) und einer Nernstlampe (30 Kerzen) gemessen, und zwar bei Spannungen von 120—82 Volt. Die Resultate sind tabellarisch wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 81 bis 83. [8/1.*].) SACKUR.

Wilh. Bahrdt, *Messung des linearen Ausdehnungskoeffizienten.* Diesen bestimmt Vf., indem er die Bewegung des freien Endes, z. B. eines Cu-Stabes, den er in eine Glasröhre gesteckt gleichmäßig zu erwärmen sucht, mittels Mikrometer u. Mk. mißt. Die so erhaltenen Werte sind noch etwas zu niedrig. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 19. 17—18. Jan. Groß-Lichterfelde bei Berlin.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Leidenfrostsche Tropfen auf Aluminium.* LEIDENFROSTSche Tropfen lassen sich besonders gut auf einem schwach muldenartig gekrümmten Aluminiumblechstück von etwas über Handgröße zeigen, nachdem man es durch eine 6—8 cm hohe Bunsenflamme unter der Mitte erhitzt hat. Ohne weitere Wärmezufuhr kann man der Reihe nach Tropfen aus W., A. u. Ä. bilden. Um zu zeigen, daß Oberflächenreinheit Bedingung des Experimentes ist, kann man einen Strich mit Kochsalzlg. ziehen, mit dem in Berührung gebracht der Tropfen jedesmal lebhaft aufzischt. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 19. 29—30. Jan. Dresden.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Ein Zündmittel für Phosphor unter einer Glocke.* Die Entzündung von Phosphor erfolgt in 20 Sekunden bei Berührung mit einem Aluminiumstreifen, den man dadurch amalgamiert hat, daß man ihn zuerst in mäsig starke Kalilauge bis zu lebhafter H_2 -Entw. und darauf für $\frac{1}{2}$ Minuten in eine Lsg. von $\frac{4}{5}$ Brennspritus und $\frac{1}{5}$ konz. Sublimatlg. tauchte. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 19. 30. Jan. Dresden.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Lucien Graux, *Direkte Proportionalität zwischen der Gefrierpunkterniedrigung eines Mineralwassers aus der Klasse der Dicarbonatwässer und dem Gehalte dieses Wassers an anhydrichem Salz und Monocarbonat.* Das W. von Châtel-Guyon hat einen Gefrierpunkt von $-0,338^\circ$; sein Gehalt wird zu 8,3986 g Dicarbonat angegeben. Eine isotonische Lsg. hat aber einen Gefrierpunkt von $-0,560^\circ$. Berechnet man jedoch den Gehalt des W. als Na_2CO_3 , so erhält man 5,832 g, eine Zahl, welche mit dem gefundenen Gefrierpunkt $-0,338^\circ$ gut übereinstimmt. Ähn-

lich ist es bei anderen WW., ferner bei den reinen Lsgg. Eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von Na_2CO_3 hat nämlich einen Gefrierpunkt $-0,455^\circ$, eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von NaHCO_3 von $-0,389^\circ$, eine $\frac{1}{20}$ -n. Lsg. von Na_2CO_3 hat aber den Gefrierpunkt $-0,356^\circ$, d. h. denselben wie eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von NaHCO_3 (!). Daraus folgt, daß in der Lsg. von Dicarbonat die sogenannte „halb gebundene Kohlensäure“ nicht osmotisch wirksam ist, sie ist also für die Kryoskopie als völlig frei anzunehmen. Es existiert also eine direkte Proportionalität zwischen dem Gefrierpunkt eines dicarbonathaltigen W. und seinem Gehalt an Monocarbonat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 166—67. [15/1.*]) SACKUR.

A. Leduc, *Über die Dichte des Eises*. Ältere Bestst. hatten für die D. des Eises bei 0° im Mittel 0,9177 ergeben; dann hatte BUNSEN den Wert 0,91674 gefunden, und zwar mit Eis, welches völlig durchsichtig und frei von Blasen war. Nach dem von ihm angegebenen Verf. hat Vf. jedoch kein ganz klares Eis erhalten können; er erhielt die D. 0,91725, welche jedoch infolge der Lufteinschlüsse noch zu klein ist. Bei wiederholten Verss., möglichst gasfreies Eis herzustellen, erhielt er als höchsten Wert 0,91752. Derselbe kann sich von der D. des reinen Eises um nicht mehr als eine Einheit in der 4. Decimale unterscheiden, so daß als der wahrscheinlichste Wert die Zahl 0,9176 zu betrachten ist.

Aus diesen Verss. ergibt sich, daß man durch Kochen W. nicht gasfrei machen kann, und daß die gewöhnliche Analyse gel. Gase nicht genau ist. Die Differenz des BUNSENSchen Wertes von dem vom Vf. gefundenen macht es wahrscheinlich, daß W., welches längere Zeit gekocht wird, noch 1 ccm Gas im Liter enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 149—51. [15/1.*]) SACKUR.

Alexander Smith und Willis B. Holmes, *Über den amorphen Schwefel. III. Über das Wesen des amorphen Schwefels und die Einflüsse fremder Körper auf die Vorgänge bei der Unterkühlung geschmolzenen Schwefels*. (Z. f. physik. Ch. 54. 257—93. — C. 1905. II. 949.) ALEXANDER.

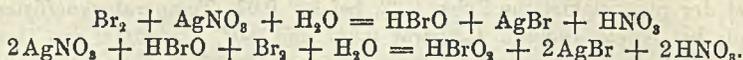
Camillo Carpinì, *Über den photoelektrischen Effekt beim Selen*. Bei der Temperatur der fl. Luft besteht der photoelektrische Effekt ebenfalls, aber abgeschwächt; daher ist die B. von Selenverb. durch die Einw. des Lichts wenig wahrscheinlich. Vf. mißt die Widerstände von Se-Präparaten im Dunkeln und im Lichte einer Hefnerlampe zwischen 0 und 100° . Das Se wird bei 220° auf eine Schiefertafel aufgetragen, mit 2 dünnen Cu-Drähten versehen und lange auf 190° gehalten. Bei ca. 8° ist der photoelektrische Effekt 0,32, bei 96° 0,07; Temperaturkoeffizient 0,003 pro Grad; bei einem anderen Präparat 0,247 und 0,07, also 0,002 pro Grad. Vf. mißt den Widerstand in seiner Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität und findet, wie vorauszusehen, beim Ansteigen und Absteigen der Helligkeit verschiedene Werte, weil die Rückverwandlung im Dunkeln langsam ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 667—73. [17/12.* 1905.]) W. A. ROTH-Berlin.

A. Gutbier, *Das Atomgewicht des Tellurs*. In der Einleitung wird eine Zusammenstellung sämtlicher At.-Gew.-Bestst. des Te mit Literaturhinweisen gegeben. Über die folgenden Abschnitte vgl. LIEBIGS Ann. 342. 266—82; C. 1905. II. 1712. Zum Schluss folgen einige Bemerkungen zu der Arbeit K. B. HEBERLEINS über den gleichen Gegenstand, durch die auf die Fehlerquellen einiges Licht geworfen werden soll, welche den niedrigeren Wert des At.-Gew. nach letzterem Vf. veranlassen könnten. In demselben Abschnitt wird eine Unters. B. Gossners über die schon von STAUDENMEYER beobachtete zweite Tellursäuremodifikation, welche HEBERLEIN nicht erhalten konnte, mitgeteilt. α -Modifikation von D. 3,035 scheidet

sich aus einer Lsg. der S. in h. HNO_3 neben β -Modifikation mit wachsender Konzentration in zunehmendem Maße, zuletzt allein ab. Kubisch, einfach brechende Oktaeder. β -Modifikation D. 3,071 aus warmer HNO_3 in klaren Kristallen, monoklin-prismatisch $a : b : c = 0,6104 : 1 : 0,5206$; $\beta = 104^\circ 30'$. Umwandlung der α -Form in β wurde beobachtet, das Umgekehrte nicht. (Sonderabdruck a. d. Sitzungsber. d. Physik.-Mediz. Societ. in Erlangen 37. 270—311. Jan.) MEUSSER.

Rud. Fabinyi, *Über die Eigenschaftsänderungen der Elemente, speziell des Chlors*. Bei der Darst. gewisser anorganischer und organischer Präparate kann die Reihenfolge der aufeinander einwirkenden Ingredienzien die Eigenschaften der resultierenden Körper verändern; das gilt auch von Elementen. Vf. teilt die in Gemeinschaft mit Ludwig Förster gefundenen Beobachtungen beim Chlor mit. Die Vf. lassen einmal H_2SO_4 zu einem Gemisch von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. NaCl tropfen (Chlor I), ein zweites Mal eine Lsg. von NaCl in ein Gemisch von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 (Chlor II). Das Chlor wird gewaschen und in W. gel. Chlor I ist hellgrünlich-gelb, das Chlorwasser hellgrün; Chlor II ist tiefgelblichgrün, das Chlorwasser hat einen dunkelgrünen Ton. Die Versuchsanordnung ist in bezug auf Temperatur und Apparatur beide Male identisch. Die gesättigte Lsg. von Chlor II enthält etwas weniger Cl als die von Chlor I. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Chlorwasser I und II in HCl wird bestimmt und um ca. 10% verschieden gefunden. Chlor II wandelt sich im Sonnen- und Auerlicht stets schneller um. Es wird geprüft, ob Chlor II etwa Chromylchlorid enthält; doch wird Cr nur in den Waschflaschen, nicht im Chlorwasser gefunden. Die Verschiedenheit kann nur durch die verschiedenen intramolekularen Gleichgewichtszustände erklärt werden, die bestehen, wenn einmal $A + B$ auf C , ein zweites Mal $A + C$ auf B einwirken, oder durch Annahme subatomarer Verschiedenheiten, die durch die bei der verschiedenen Massenwrkg. verschiedene Ablösung von Elektronen von der Materie der Chloratome bedingt ist. Man muß prüfen, ob auch bei der Darst. von Cl_2 radioaktive Erscheinungen auftreten. (Physikalische Ztschr. 7. 63—68. 15/1. 1906. [23/10. 1905.] Klausenburg.)
W. A. ROTH-Berlin.

A. H. Richards, *Die Existenz von bromiger Säure* (HBrO_3). Aus seinen Verss. zieht Vf. den Schlufs, dafs bromige S. existenzfähig ist und bei Zusatz eines Überschusses von Bromwasser zu einer konz. AgNO_3 -Lsg. gebildet wird. Zuerst entsteht dabei wahrscheinlich unterbromige S., die von dem überschüssigen Br zu bromiger S. oxydiert wird.



(J. Soc. Chem. Ind. 25. 4—5. 15/1. 1906. [24/11.* 1905.] Lab. of the Telluride Mill, at Colorado Springs, Colo.)
LEIMBACH.

Wilhelm Traube und Arthur Biltz, *Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd*. Die Vf. hatten nach früheren Verss. den Schlufs gezogen, dafs bei der anodischen Oxydation des Nitrits das anwesende Kupferoxydammoniak die Rolle eines Katalysators spiele (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3130; C. 1905. I. 851). MÜLLER u. SPITZER stellten in einer späteren Veröffentlichung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 778; C. 1905. I. 851 u. 1127) diese Wrkg. des Kupferoxydammoniaks in Abrede, sie behaupteten, der schnellere oder langsamere Verlauf der Oxydation sei nur abhängig von dem schwächeren oder stärkeren Gehalt der Lsg. an Alkali. Die Vf. versuchten, die strittige Frage durch direkte, zumeist Parallelverss., mit und

ohne die Cu-Verb., zur Entscheidung zu bringen. Die Versuchsergebnisse sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Aus ihnen geht hervor, daß ohne Ausnahme in derjenigen zweier im übrigen gleich zusammengesetzten und behandelten Lsgg. die reichlichere Oxydation des salpetrigsauren Salzes erfolgt, in der eine geringe Menge Cu gel. ist. Der zur Oxydation des Nitrits verwandte Stromanteil ist nicht sehr groß, wahrscheinlich weil reichlich elektrolytische Nitritbildung daneben erfolgt. Wird bei sonst gleich bleibenden Bedingungen der Gehalt an NH_3 herabgesetzt, so wächst der zur Oxydation des Nitrits verwandte Stromanteil in der Cu enthaltenden Fl. erheblich. Die Vf. schliesen, daß gel. Cu auf die Oxydation des Nitrits in Lsgg., welche freies, fixes Alkali und NH_3 enthalten, beschleunigend wirkt. Auch in schwach NaOH-haltigen Lsgg. wird durch Cu eine Beschleunigung erreicht. In NH_3 -haltigen NaNO_2 -Lsgg. geht die Oxydation an einer Fe-Anode auch bei Abwesenheit von Cu rasch von statten. Letzteres hat hierbei kaum beschleunigenden Einfluss. Daher ist die früher als allgemein gültig angenommene Feststellung dahin abzuändern, daß Cu nur dann beschleunigend wirkt, wenn die Konzentration der HO' noch nicht unter einen bestimmten Wert gesunken ist. Ferner ergibt sich, daß auch in stark NaOH-haltigen Lsgg. ein nicht ganz unerheblicher Betrag des Stromes zur Oxydation des Nitrits verbraucht wird, sobald dessen Gehalt groß geworden ist. Die rascheste Steigerung des Nitrits tritt dann ein, wenn in stark Na-alkalischer u. Cu-haltiger Lsg. viel NH_3 neben wenig Nitrit vorhanden ist.

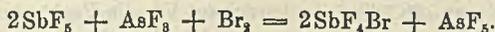
Die Vf. wenden sich sodann gegen eine Auffassung von SPITZER u. MÜLLER, nach der sie es für unmöglich gehalten hätten, bei der von ihnen gefundenen Methode der elektrolytischen Oxydation des NH_3 hoch konz. Nitritlsgg. herzustellen. Sie verweisen dafür auf frühere Verss. u. auf eine Mitteilung SCHÖNEWALDS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1828).

Die vorläufigen Ergebnisse sind folgende: Um NH_3 anodisch zu oxydieren, ist neben Cu die Ggw. eines freien, fixen Alkalis oder einer alkalischen Erde notwendig; hierdurch wird möglich, hoch konz. Nitritlsgg. neben geringer Nitratbildung zu erhalten. Bei steigendem Nitritgehalt wird auch in Ggw. von viel fixem Alkali ein erheblicher Stromanteil zur Oxydation des Nitrits verbraucht. Schliesslich tritt möglicherweise ein Gleichgewicht zwischen Nitrit- und Nitratbildung ein. Cu wirkt bei Oxydation von Nitrit zu Nitrat als Katalysator, besonders solange gewisse Mengen freies Alkali vorhanden sind. Die Cu-Menge kann relativ klein sein.

Bei den Verss. mit Cu konnten die Vf. auf Fe- und Pt-Anoden die Abscheidung eines schwarzen Nd. beobachten, dessen Natur noch nicht festgestellt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 166—78. 27/1. 1906. [30/12. 1905.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

Otto Ruff u. Hugo Graf, *Über das Arsenpentafluorid*. In Fortsetzung ihrer Unterss. über die Fluoride haben die Vf. das *Arsenpentafluorid* gewonnen, für dessen Existenz bereits MOISSAN („Le Fluor“, S. 136) bei der Einw. von F auf AsF_3 Anzeichen beobachtet hatte. — Bei der Einw. von 1 Mol. Antimonpentafluorid auf $\frac{1}{2}$ —1 Mol. Arsentrifluorid scheidet sich unterhalb 30° eine kristallinische, weisse Substanz aus; es bildet sich hierbei kein AsF_5 . Gibt man zu einer solchen Mischung Brom, so erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung:



Zur Darst. des AsF_5 kühlt man ein Gemisch von $\frac{2}{10}$ g-Mol. SbF_5 u. $\frac{1}{10}$ g-Mol. AsF_3 auf -20° ab, fügt $\frac{1}{4}$ g-Mol. gekühltes Brom hinzu, läßt das Gemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen und erhitzt schliesslich $\frac{1}{2}$ Stde. auf 55° . Das AsF_5 dest. hierbei in eine mit fl. Luft gekühlte Vorlage. — Das *Arsenpentafluorid*

ist ein farbloses Gas, verdichtet sich bei -53° zu einer schwach gelblichen Fl. u. erstarrt bei -80° zu einer fast farblosen M.; ist in W. u. Alkalien unter Wärmeentw. l.; bildet an der Luft dichte, weiße Nebel. Es greift trocknes Glas in der Kälte nicht an; die geringsten Mengen Feuchtigkeit oder HF veranlassen jedoch eine lebhaft Rk.; beim Erwärmen wirkt es auf Glas unter B. von SiF_4 u. As_2O_3 ein. — Si reagiert erst bei starkem Erwärmen unter Abscheidung von As und B. von SiF_4 . — Bei der Einw. von AsF_5 auf S in der Kälte bildet sich eine schwarze, klebrige M., die intensiv nach Schwefelchlorür oder -bromür riecht. Der Geruch, vielleicht von Schwefelfluorür herrührend, verliert sich an der Luft, wobei der unveränderte S zurückbleibt. — Trockner P wird nur wenig unter B. von PF_3 angegriffen. J reagiert leicht in der Kälte. Auf Cu, Zn, Fe, Wi, Pb u. Hg wirkt das Gas beim Erwärmen unter B. von As und Fluoriden ein. W zeigt keine Rk. — In fl. AsF_3 löst sich das AsF_5 unter Wärmeentw.; durch Erwärmen wird es wieder ausgetrieben; es ist in A., Ä. und Bzl. unter Wärmeentw. l.; gibt mit Terpentindämpfen starke Rufsentsw. — Trocknes Papier und Zucker werden von AsF_5 nicht verändert, feucht rasch verkohlt. Paraffin und Wachs werden allmählich unter Schwärzung angegriffen. — Die Dichte des Gases wurde zu 5,952–5,976 (ber. 5,881), das Molekulargewicht zu 172,3–173 (ber. 170,25) bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 67–71. 27/1. 1906. [18/12. 1905.] Danzig. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

H. Pélabon, *Über die Gemische von Antimon und Tellur und von Antimon und Selen. Kryoskopische Konstante des Antimons.* Tellur verbindet sich in der Hitze direkt mit Antimon in der Weise, daß Antimontellurid gemischt mit überschüssigem Te oder Sb entsteht. Diese Gemische schm. bei Temperaturen, welche 620° nicht übersteigen, und liefern dabei homogene Fl., welche im Gegensatz zum Antimonsulfidgemisch (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 277; C. 1904. I. 708) sich nicht in zwei Schichten trennen. Vf. hat die EE. dieser Fl. studiert und, indem er den Prozentgehalt des Gemisches an Te als Abszisse, die Temperatur der beginnenden Erstarrung als Ordinate eintrug, eine Schmelzbarkeitslinie von der Form eines W erhalten. Das Maximum der Erstarrungstemperatur ist der F. der Verb. Sb_2Te_3 , das eine Minimum steht in Beziehung zum Gemisch Sb_5Te_2 , das andere bildet den der Verb. SbTe_{10} entsprechenden eutektischen Punkt.

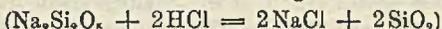
Geschmolzenes Antimonselenid mischt sich ebenfalls mit geschmolzenem Sb, bezw. Se zu einer homogenen Fl. Dennoch verhalten sich diese Fl., solange sich deren Se-Gehalt zwischen 11 und 39% bewegt, so, als ob sie aus zwei getrennten Schichten beständen; der eine Teil erstarrt bei 566° , der andere bei 518° . Außerhalb dieser Se-Grenzen existiert ein Maximum der Erstarrungstemperatur, welches dem F. der Verb. Sb_2Se_3 entspricht. Die Gemische dieses Selenids mit überschüssigem Se bilden eine aus 2 Geraden zus. Schmelzbarkeitslinie; die beiden Geraden sind durch ein Kurvenstück miteinander verbunden, welches einem Gemisch Sb_2Se_7 entspricht. Ein weiterer Winkel der Schmelzbarkeitslinie fällt mit einem Gemisch SbSe zusammen. — Die kryoskopische Konstante des Sb bestimmte Vf. zu 1240 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 207–10. [22/1.*].)

DÜSTERBEHN.

John Clark Thomlinson, *Die thermochemischen Verhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.* Aus den thermochemischen Bildungswärmen von Methan und Äthan, 21,750, resp. 28,560 kal., berechnet Vf. die Verbindungswärme des C = $-8,130$ und die des H = $7,470$ kal. unter der Annahme, daß die Verbindungswärme von C und H in beiden Verb. die gleiche ist. Mit diesen Zahlen ist die Verbindungswärme für Propan berechnet = $35,37$, gefunden = $35,11$. Berechnet man mit dem Werte für H den Wert für C in Äthylen und Acetylen, so erhält man $-16,300$ für C= und $-31,560$ für C≡ unter der wahrscheinlichen Annahme,

dafs H dieselbe Verbindungswärme in gesättigten und ungesättigten Verb. hat. Aus den thermochemischen Gleichungen für CO und CO₂ erhält Vf. für C = -27,610 kal. Mit diesen Werten wird abgeleitet, dafs C in den Verb. Äthylen u. Acetylen als 2-, resp. 3-wertig angesehen werden kann, u. dafs für Bzl. die Formel mit centralen Bindungen die wahrscheinlichste ist. Aus der thermochemischen Gleichung für B. von CO₂ wird unter Annahme von 4-wertigem C die Verbindungswärme des O = 52,545 berechnet, woraus sich die Bildungswärme für W. = 67,485 gegen 59,133 (gefunden) ergibt. Immerhin hält Vf. die Übereinstimmung für derart, dafs seinem Verf. nicht jede Berechtigung abzusprechen ist. Zur Unterstützung zieht er noch andere Beispiele heran und zeigt, dafs der Wert für O gebunden nach -O-O- = 22,185 ist, während er experimentell bei der B. des O₃ gleich 23,060 gefunden wurde. Wenn auch diese Berechnungen und Überlegungen nicht richtig sind, so können sie immerhin zur Lsg. der Probleme der Thermochemie von Nutzen sein. (Chem. News 93. 37-38. 26/1. Dunelm.) MEUSSER.

F. Mylius und E. Groschuff, *α- und β-Kieselsäure in Lösung*. (Vgl. MYLIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2208; 36. 775; GROSCHUFF, Z. f. anorg. Ch. 47. 349; C. 1901. II. 456; 1903. I. 807 und S. 9; ROSENHEIM, BERTHEIM, Z. f. anorg. Ch. 34. 434; C. 1903. I. 952.) Durch Dialyse gewonnene (kolloidale) Kieselsäure wird durch *Eiweißlösung* gefällt (vgl. GRAHAM, LIEBIGS Ann. 121. 36); der schleimigweise Nd. enthält beide Stoffe, ist in W. schwer, in Kochsalzlg. noch weniger, in stärkeren SS. oder Alkalien ll. — Zu ihren hauptsächlichsten Verss. verwendeten die Vff. eine Lsg. des ein wenig Kalk, Tonerde und Eisen enthaltenden *Natriumdisilikates* Na₂Si₂O₆ (nach KOHLRAUSCH, Z. f. physik. Ch. 12. 773; C. 94. I. 372; vgl. auch HANTZSCH, Z. f. anorg. Ch. 30. 295; C. 1902. I. 1192, der Hauptbestandteil des gel. Wasserglases; es hinterbleibt beim Verdunsten der was. Lsg. als wasserreiche, amorphe Substanz), die in 100 ccm 2 g SiO₂ enthielt und durch eine HCl neutralisiert wurde, von welcher das gleiche Volumen genügte, um bei 0° in zugleich anwesendem Methyloorange den Farbumschlag von Gelb nach Rosa zu bewirken. Die Neutralität wird nicht verschoben, ob man die alkal. zur sauren Fl. fügt oder umgekehrt, wohl aber mit der Änderung der Temperatur und der Konzentration (vgl. BILLITZER, Z. f. physik. Ch. 51. 150; C. 1905. I. 981). — Bringt man äquivalente Mengen dieser Kieselsäurelg., die auch aus Siliciumchlorid und NaOH entsteht, bei 0° schnell mit der HCl-Lsg. zusammen, so entsteht



eine Lsg. (A) von einem Gehalt von 0,97 % NaCl u. 1 % freier Kieselsäure, welche bei 0° und 18° durch Eiweiß nicht getrübt wird, und deren Kieselsäure (*α-Kieselsäure*) durch Membranen diffundiert; bei stundenlangem Erwärmen oder tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur oder bei 0° der Lsg. A geht die *α-Kieselsäure* in die eiweißfällende *β-Kieselsäure* über (auch Methylenblau zeigt diese Umwandlung an). *β-Kieselsäure* wird auch durch NaOH, KOH, LiOH etc. gefällt, Lsg. A bleibt damit mischbar; der in der überschüssigen Lauge suspendierte Nd. der *β-Form* löst sich allmählich auf, indem unter Erweiterung der Kapazität für das Natrium die komplexen Silikatmoleküle wiederum geteilt werden. (Die Bezeichnung *α* und *β* soll nicht chemische Individuen, sondern Molekülgattungen ausdrücken, welche leicht mehrere Arten umfassen können.) Die komplexen Moleküle der Kieselsäure sind, im Gegensatz zur Phosphorsäure und Tellursäure, die beständigen; eine Lsg. der *α-Kieselsäure* entsteht nur aus einem sehr wasserhaltigen Kieselsäurederivat, sonst entsteht nur die polymolekulare, schwer l. Form (vgl. auch TSCHERMAK, Z. f. physik. Ch. 53. 349; C. 1905. II. 1408); der scheinbar indifferente Charakter der *α-Kieselsäure* beruht daher auf der chemischen Vereinigung mit großen Mengen von W., die teils aus dem Kristallwasser ihrer Salze stammen.

Bei nicht sofortiger Durchmischung der alkal. Lsg. mit der S. entsteht von vornherein nur β -Kieselsäure; der Übergang der α - in die β -Form wird durch Prodd. der unvollständigen Neutralisation ($1/10$ Vol. der Natriumsilikatlsg. und Erwärmen auf ca. 50° , dann Vollendung der Neutralisation mit HCl) beschleunigt. Dabei entstehen intermediär saure Na-Silikate (von alkal. Rk.), die durch freiwilligen Verlust von W. in Polysilikate umgebildet werden, aus welchen dann HCl nur die Polykieselsäure frei macht. Stark beschleunigt wird der Übergang auch, wenn man Siliciumchlorid in Unterbrechungen mit Alkali neutralisiert (vgl. auch FLEMMING, Z. f. physik. Ch. 41. 427; C. 1902. II. 727). Bei diesen Übergängen der α - in die β -Form ändert sich das physikalische Verhalten der Lsgg. stark; der Gefrierpunkt steigt bei einer 1% SiO_2 enthaltenden Lsg. allmählich um $0,118^\circ = 18,2\%$ des Anfangswertes, entsprechend einem Molekulargewicht von 155, so dafs das Mol.-Gew. der α -Kieselsäure höher als 60,4 (SiO_2), aber verhältnismäfsig gering ist, während β -Kieselsäure nach SABANJEV (C. 91. I. 11) ca. 778-60,4 ist; zwischen einfach molekularer und kolloidaler Kieselsäure existieren wahrscheinlich zahlreiche Molekülarten (in Vereinigung mit W.), welche zum Teil gegen Eiweifs indifferent sind, zum Teil zur β -Form gehören; aus letzteren kann gewöhnlich noch etwas Kieselsäure herausdialysiert werden. Die Abscheidung l. kristallisierter Hydrate der Kieselsäure ist den Vff. nicht gelungen; sie erhielt beim Ausfrieren NaCl, bei -23° ein Kryohydrat, aus dem jedoch keine feste oder viskose Kieselsäure entstand. — Die Best. der elektrischen Leitfähigkeit durch Grüneisen, welche wegen der vorhandenen NaCl-Lsg. sehr exakt sein mußte, ergab für die Lsg. A bei $16,3^\circ$ eine Änderung von $14032 k \cdot 10^6$ [$\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$] zu $14088 k \cdot 10^6$ [$\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$]; beide Proben zeigten vom 2. Tag an Eiweifsrk.

Die Lsgg. der *Alkalisilikate* vom Typus R_4SiO_4 , R_2SiO_3 und $\text{R}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, welche man sich weitgehend hydrolysiert denkt, enthalten die in ihnen etwa vorhandene Kieselsäure ausschliesslich in der α -Form, technische *Wasserglaslösung* enthält daneben auch die β -Form; ebenso führt die Vereinigung des *Siliciumchlorids* mit k. W. zu einer Lsg., welche, so weit man in ihr hydrolytisch frei gewordene Kieselsäure annehmen darf, α -Form enthält; nach einiger Zeit stellt sich aber (bei der Neutralisation) Fällbarkeit durch Eiweifs und durch NaOH ein, u. endlich scheidet sich gelatinöse Kieselsäure ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 116—25. 27/1. 1906. [9/12.* 1905.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) BLOCH.

J. Y. Buchanan, *Eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts löslicher Salze durch Verdrängung in ihrer eigenen Mutterlauge und ihre Anwendung für den Fall der Alkalihaloide.* (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 25—40. Jan. — C. 1905. I. 1454.) POSNER.

A. Gawalowski, *Aluminium carbonicum.* (Vgl. Pharm. Post 38. 405; C. 1905. II. 743.) Das entstehende *Aluminiumcarbonat* hat, je nach dem angewendeten Gasdruck, verschiedene Zus. und verschiedene Eigenschaften. Bei 1 Atmosphäre entsteht ein Aluminat mit 8—9% CO_2 und 40—45% Al_2O_3 , bei 8 Atmosphären ein in W. klar l. Polycarbonat, welches nach Aufheben des Druckes CO_2 entwickelt u. gleichzeitig ein Carbonat wie oben ausscheidet; das Filtrat hiervon enthält ein wasserlösliches Aluminiumcarbonat, das beim Anwärmen auf 25—30° oder nach längerem Stehen ein erdiges Carbonat mit 2—3% CO_2 und ca. 50% Al_2O_3 abscheidet. Dieses ist, wie das mit 8—9% CO_2 , kreidigweifs, beide sind leicht pulverisierbar, geschmacklos und in k. Essigsäure unl., in warmer l. unter Entw. von CO_2 u. unter B. von sehr reinem Aluminiumacetat; sind auch l. in Mineralsäuren. (Pharm. Post 38. 756—57. 24/12. 1905.) BLOCH.

G. Urbain, *Über die kathodische Phosphoreszenz des Europiums*. Vf. hat die kathodische Phosphoreszenz studiert, welche das Europium durch eine verschieden starke Verdünnung mit den Oxyden erregt. Die hauptsächlichsten Resultate dieser Unters. sind folgende. Reines Europiumoxyd phosphoresziert unter den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen nicht. Mit 99 Teilen CaO verd. zeigen die verschiedenen Fraktionen der reinen Erde die gleiche rote Phosphoreszenz. Die zwischen dem reinen Europium und dem reinen Gadolinium liegenden Fraktionen phosphoreszieren ohne weitere Verdünnung; das Europiumoxyd wirkt hier als Erreger, das Gadoliniumoxyd als Verdünnungsmittel. Die den europiumreichen Erden eigene rote Phosphoreszenz wird bei den folgenden Fraktionen rosafarben, ohne an Glanz zu verlieren, und geht dann bei den nahezu reinen Gadoliniumerden immer mehr in Weiß über, gleichzeitig an Leuchtkraft abnehmend. Die Spektren dieser aufeinander folgenden Fraktionen zeigen graduelle Verschiedenheiten, geradeso, als ob das Europium ein Gemisch von wenigstens zwei phosphoreszierenden Erden sei, welche sich bereits zu trennen beginnen. Es fragte sich nun, ob dieselben Verschiedenheiten des Spektrums auch von dem gleichen Europium in seinen verschiedenen Verdünnungen hervorgerufen werden. Die Unters. ergab, daß trotz des Aussehens des Spektrums der zwischen dem reinen Europium und Gadolinium liegenden Fraktionen das Europium sich nicht notwendigerweise in einer Spaltung befinden muß. Es sind indessen neue Unters. notwendig, um entscheiden zu können, ob das Europium ein Gemisch von zwei verschiedenen phosphoreszierenden Elementen ist, oder ob die Verschiedenheiten im Spektrum des Europiums bei seinen verschiedenen Verdünnungsstadien auf eine rein physikalische Ursache zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 205—7. [22/1.*]) DÜSTERBEHN.

F. Haber und F. Goldschmidt, *Der anodische Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme im Erdreich und die Passivität des Eisens*. Vagabundierende Ströme entstehen dadurch, daß ein Teil des negativen Betriebsstromes der Straßbahnen durch die Erde statt durch die Schienen zur Centrale zurückfließt. Liegen in der Erde eiserne Rohrstränge (Wasser- und Gasleitung), so können diese als Mittelleiter wirken und in der Nähe der Centrale anodisch polarisiert werden. In diesem Gebiete der anodischen Polarisation sind nicht unbeträchtliche Angriffe beobachtet worden; das Eisen scheint dem Auge wenig verändert, ist aber in eine weiche, schneidbare M. übergegangen. Si u. P des Eisens sind zu den betreffenden SS. oxydiert und bilden entsprechende Eisenoxydsalze, während die Hauptmasse des Fe weggefressen ist (cf. FREUND, Z. f. angew. Ch. 1904. 45; C. 1904. I. 484). Ob das Fe durch ev. auftretende Erdströme angegriffen wird, hängt davon ab, ob es sich im aktiven oder passiven Zustande befindet. Bisher fehlte es an Mitteln, die Richtung und Stärke der Erdströme zu messen. Das Spannungsgefälle einer beliebigen Stelle des Erdreiches gegen eine Rohrleitung mißt man zweckmäßig mit einer unpolarisierbaren „Tast“elektrode, bestehend aus einem Zinkstab, der von einer Paste aus $ZnSO_4$ und gesättigter Lsg. umgeben und in einem mit Tonplatte verschlossenen Glasrohr eingebettet ist, die Stärke des Erdstromes mit einem „Erd-coulometer“. Letzteres besteht aus 2 verbundenen Cu- oder Ag-Platten, die ebenfalls von einer Paste aus Cu- oder Ag-Salz umhüllt sind. Isoliert man die beiden Platten voneinander, so kann man die Stärke des Erdstromes auch direkt mit einem Milliampèremeter bestimmen. Der anodische Angriff des Eisens erfolgt unter denselben Bedingungen wie sein Rosten an der Luft. Wie MUGDAN festgestellt hat (Z. f. Elektroch. 9. 442; C. 1903. II. 94), wirken z. B. Chloride und freie CO_2 rostfördernd, Nitrate und freies Alkali rosthemmend. Der Angriff des Fe hängt nur von der Beschaffenheit des Elektrolyten an der Anode ab; ein unterer Schwellenwert für die Spannung, bei dem der Angriff einsetzt, existiert in dem System

Fe | Elektrolyt | Fe nicht. Passives Fe wird in Carbonatlsg. während der Dauer der Elektrolyse aktiv, weil die an der Anode abgeschiedenen CO_3^{--} -Ionen Dicarbonat und freie CO_2 bilden; nur die Diffusion, die jedoch im Erdreich eine geringe Rolle spielt, wirkt diesem Vorgange entgegen. Es wurden die Potentiale von verschiedenen Fe-Stücken in solchen Lsgg., wie in chloridhaltigen Alkalilsgg., bei anodischer Polarisierung gegen eine Decinormalelektrode mit dem Kompensationsverf. gemessen und je nach den Umständen alle möglichen Werte zwischen dem aktiven und dem passiven Potential gefunden.

Die Erscheinungen machen es wahrscheinlich, daß die Passivität des Fe auf der B. einer Oxydhaut beruht. Die Ggw. einer Flüssigkeitshaut aus CO_2 -reicher Dicarbonat- oder aus Chloridlsg. erlaubt dem Fe, als II. Salz in Lsg. zu gehen; anderenfalls bildet sich ein unl. Oxyd. Nach den Verss. von FINKELSTEIN muß diesem metallische Leitfähigkeit zukommen (Z. f. physik. Ch. 39. 91; C. 1901. II. 1331). Diese Eigenschaft kommt, wie eingehende Verss. zeigen, z. B. dem nach HABER u. KAUFMANN (Z. f. Elektroch. 7. 738; C. 1901. II. 266) dargestellten Fe_3O_{11} zu; es ist jedoch nicht bewiesen, daß gerade dieses Oxyd bei der Passivierung entsteht. Die Oxydhaut ist eine rissige, und das Auftreten beweglicher Poren verursacht das Schwanken des Potentials zwischen dem aktiven und vollständig passiven Werte. Daß eine mit Poren versehene Haut eines edlen Metalles das Potential eines unedlen, je nach der Größe der Poren, um alle möglichen Werte bis auf den Potentialwert des edlen Metalles herabdrücken kann, wird experimentell bewiesen durch Potentialmessungen an einem Stahlblech, das elektrolytisch mit verschieden dicken Cu-Schichten überzogen wurde, ferner an einem sehr dünnen, rissigen Pt-Blech, dessen eine Seite elektrolytisch mit Zn überzogen, während die andere mittels eines Tropfens ZnSO_4 -Lsg. mit einer Decimalelektrode verbunden wurde. Beim Stehen an der Luft können sich die Risse vergrößern, wie schon von PLANTÉ an mit PbO_2 überzogenen Pb-Platten gezeigt worden ist. Das passive, mit einer Oxydhaut versehene Eisen stellt mit Sauerstoff ein heterogenes, nicht stabiles System dar, welches sich nur langsam in ein stabiles umwandeln, d. h. auflösen, kann. Daher steht diese Erklärung im Gegensatz zu der von MUTHMANN und FRAUNBERGER geäußerten (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 34. 201; C. 1904. II. 972).

Zum Schluss werden noch eine Anzahl Messungen von vagabundierenden Strömen mitgeteilt, die mit der eingangs beschriebenen Tastelektrode in den Straßen von Straßburg, wo beträchtliche Beschädigungen des Röhrensystems stattgefunden haben, vorgenommen wurden. Dieselbe zeigen die Brauchbarkeit der Methode; die untersuchten Rohre besaßen teils aktive, teils nach der passiven Seite verschobene Potentiale. Eine Gefährdung der Rohre scheint, infolge der geringen Leitfähigkeit der Erde, nicht vorzuliegen, wenn zwischen Rohr u. Schiene ein Spannungsfälle von 1 Volt u. weniger liegt. (Z. f. Elektroch. 12. 49—74. 26/1. 1906. [18/12. 1905.] Karlsruhe. Chem. Techn. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Ernst Lecher, *Über den Wendepunkt des Peltiereffektes bei Eisen-Kupfer*. Vf. hat ein Diagramm gezeichnet, das alle Vorgänge in einem Thermoelement (Thomson-effekt, Peltiereffekt und thermoelektrische Kraft) vereinigt. Bei der Kombination Cu-Fe schien das Verschwinden des Peltiereffektes mit dem Maximum der thermoelektrischen Kraft nicht zusammenzufallen, wie es die Theorie verlangt. Die Verss. ergeben ein außerordentlich flaches Maximum der thermoelektrischen Kraft, das aber innerhalb 5° mit dem Verschwinden des Peltiereffektes zusammenfällt ($+255^\circ$). Vf. zeigt an der Hand von Diagrammen, daß beide Temperaturen identisch sein müssen. (Physikalische Ztschr. 7. 34—35. 15/1. 1906. [23/11. 1905.]

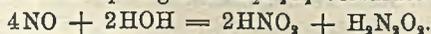
W. A. ROTH-Berlin.

Siegfried Zimmermann, *Zur Kenntnis der Metallnitroverbindungen und des Stickoxyds*. Das elektrische Verhalten der mit Stickoxyd gesättigten Ferrosalzlsgg. ist bisher noch nicht untersucht worden, wiewohl schon PRIESTLEY u. DAVY auf die Absorption von NO in wss. FeSO_4 -Lsg. hingewiesen und PELIGOT, GAY und THOMAS die Lsgg. zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht haben. Bei seinen Verss. benutzte Vf. einen von LEISER konstruierten Thermostaten, der die Temperatur wochenlang bis auf $\frac{1}{100}^\circ$ konstant zu halten erlaubte. Das Ferrosulfat wurde durch Umkristallisieren und Füllen einer konz. Lsg. mit A. gereinigt, das Stickoxyd wurde durch Einw. von HNO_3 (D. 1,2) auf zerschnittenes Elektrolytkupfer dargestellt, in konz. FeSO_4 -Lsg. geleitet, daraus durch Erwärmen wieder ausgetrieben und nur in seinem mittleren Anteil benutzt, der zum Vertreiben der Luft bestimmte Stickstoff wurde durch Überleiten von NH_3 -haltiger Luft über glühendes Cu gewonnen und mit H_2SO_4 und alkal. Pyrogallussäurelsg. gewaschen. Die Verss. mit $\frac{1}{10}$ -n. FeSO_4 -Lsg. führten zu dem a priori erwarteten Ergebnis, daß die B. des komplexen Stickoxydeisenions ihren Ausdruck in einer Änderung der Leitfähigkeit findet, in einer Verminderung entsprechend der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit des komplexen Ions gegenüber dem des Eisenions. Schon die $\frac{1}{33}$ -n. Lsg. des Salzes aber ergab statt der erwarteten Verminderung eine Zunahme der Leitfähigkeit nach der Absorption u. nicht anders verhielten sich $\frac{1}{84}$, $\frac{1}{133}$ -n. Lsgg. Die Erklärung liegt in der nicht zu vernachlässigenden Leitfähigkeit der rein wss. Lsg. des Stickoxyds, wodurch sich die beobachtete Leitfähigkeit als Summe der Leitfähigkeiten der NO-Lsg. und der Lsg. des komplexen Salzes darstellt. Die spezifische Leitfähigkeit des mit NO gesättigten W. ist $10^5 \cdot K_{\text{NO}} = 36,2$. Wenn K die spezifische Leitfähigkeit des Oxydsalzes vor der Absorption und K_C die spez. Leitfähigkeit des komplexen Salzes $\text{NO}, 5\text{SO}_4\text{Fe}$, also die beobachtete Leitfähigkeit abzüglich K_{NO} bedeutet, μ u. μ_C aber ebenso die entsprechenden molekularen Leitfähigkeiten, so ergibt sich folgende Tabelle:

Molekularvolumen

in cem	$10^5 \cdot K$	$10^5 \cdot K_C$	$(K - K_C) \cdot 10^5$	μ	μ_C	$\mu - \mu_C$
16000	645,6	589,3	56,3	103,30	94,29	9,01
32000	377,0	346,2	30,8	120,64	110,78	9,86
64000	217,9	193,2	24,7	139,46	123,65	15,81
128000	129,8	116,1	13,7	166,14	148,61	17,53

Zur Best. der Leitfähigkeit von rein wss. Stickoxydlsgg. verschiedener Konzentration bediente sich Vf. eines besonders konstruierten App., der vor allem die Konstanz der Temperatur der verwendeten Lsgg. sichern sollte, und erhielt mit der Dauer der Einleitungszeit von NO stetig wachsende Werte von $10^5 \cdot K_{\text{NO}}$, ohne aber die Grenze der Leitfähigkeitszunahme zu erreichen: 3 Stdn. 16,85; 4,5 Stdn. 28,73; 4,75 Stdn. 29,45; 5 Stdn. 29,96; 6 Stdn. 36,24; 15 Stdn. 44,14; 16 Stdn. 44,61; 24 Stdn. 67,34. Die Löslichkeit des Gases liefs sich vom Vf. bei 25° , auch nur dem Grenzwert angenähert = $\frac{1}{30}$, bestimmen und auffallend war, daß die absorbierten Mengen in keinem Verhältnis zu dem Anwachsen der Leitfähigkeit standen. Die wss. Lsg. von NO zeigt danach weder das Verhalten einer starken, noch einer schwachen S., so daß man auf die Annahme eines chemischen Vorganges in der Lsg. gelenkt wird. Wahrscheinlich ist, daß sich an ein NO-Molekül ein OH-Ion anlagert und HNO_2 bildet, deren H-Ion sich dann mit einem zweiten Molekül NO unter Verdoppelung zu untersalpetriger S. $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ verbindet:



(Monatshefte f. Chemie 26. 1277—94. Nov. [8/6.] 1905. Wien. Univ. Lab. v. LIEBEN.)

LEIMBACH.

W. P. Jorissen und W. E. Ringer, *Die Phosphoreszenz von Schwefelzink*.

Reines Schwefelcalcium u. Schwefelbarium sind nicht phosphoreszierend; sie werden es aber durch Zusatz geringer Mengen fremder Substanzen, wie Wismutverb. Auch Schwefelzink ist rein ohne alle Phosphoreszenz, wird aber phosphoreszierend, wenn man etwas Bi einführt oder selbst bei Abwesenheit aller Schwermetalle eine gewisse Menge Na- oder K-Chlorid beimengt. Eine große Menge Mg-Chlorid oder -Sulfat gibt kein Resultat, während kleine Mengen Bi-, Cd-, Mn- u. Mg-Salze das Phänomen mit Intensität hervorrufen. Die durch Na- oder K-Chlorid erzeugte Phosphoreszenz wird durch Zusatz von Mn-Verb. verstärkt; Cu verringert die Phosphoreszenz, Pt und Ag unterdrücken sie ganz. Die Phosphoreszenz der beispielsweise K enthaltenden Präparate ändert sich nicht merklich, wenn man diese Präparate mit h. W. behandelt. Die Menge Gd., die, als Sulfid zugesetzt, das Maximum der Phosphoreszenz liefert, bleibt wirkungslos, wenn man sie als Chlorid zusetzt. Es scheint, daß die dem Zinksulfid zugesetzten Salze feste Lsgg. bilden. (Extrait des Publications du Congrès de Chimie et de Pharmacie de Liège 1905. 4 Seiten. [Juli 1905.] HELDER. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

H. Baubigny, *Berichtigung zu einer Notiz über das salzbildende Oxyd des Nickels*. Entgegen der Annahme des Vfs. (vgl. S. 325) haben BELLUCCI u. CLAVARI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 234; C. 1905. II. 1156) sich nur mit der Konstitution des Oxyds Ni_3O_4 beschäftigt, ohne eigentlich seine Existenz zu leugnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 154. 15/1.*) ROTH-Breslau.

W. Marckwald, *Über die Radioaktivität der Uranyldoppelsalze*. Die meisten Uranyldoppelsalze wirken auf die photographische Platte nicht ein, das K-, NH_4 - und Rb-Uranylнитrat hingegen stark, obwohl ihr U-Gehalt von dem der inaktiven Salze kaum verschieden ist, während der Theorie nach die radioaktive Wrkg. der Salze ihrem U-Gehalt proportional sein soll. Die Wrkg. jener drei Salze auf das Elektroskop ist nicht größer wie die der anderen U- oder Urandoppelsalze. Ähnlich wie jene K-, NH_4 - und Rb-Salze wirkt Äthylendiaminiumuranylнитrat auf die Platte.

Die α -Strahlung aller vom Vf. untersuchten Salze ist etwa die gleiche, die β -Strahlung (mit papierumhüllter Platte gemessen) ebenfalls gleichmäßig schwach. Legt man die Salze aber auf die nackte Platte, so wirkt das Kaliumuranylнитrat u. das Äthylendiaminiumuranylнитrat sehr stark, das Sulfat des letzteren Salzes, sowie Thalliumuranylнитrat und Uranylнитrat selbst sehr schwach. Es handelt sich also um die Wrkg. von Licht-, nicht von Becquerelstrahlen. Außerdem durchdringen die Strahlen nur Glas, weder dünnes Papier, noch Al-Folie. Die beiden aktiven Doppelsalze fluoreszieren stark. Die Fluoreszenz nimmt beim wochenlangen Liegen im Dunkeln nicht ab. Es scheint, daß ein Teil der Becquerelstrahlen in Lichtstrahlen umgewandelt wird, und zwar um so mehr, je stärker die Salze fluoreszieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 200—3. 27/1. [8/1.] Berlin. Phys.-Chem. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Julius Precht, *Explosionsgefahr bei Radium*. Vf. hatte 25 mg $RaBr_2$ in ein Röhrchen eingeschmolzen. Nach ca. einem Jahre explodierte es mit scharfem Knall. Vf. schätzt den Überdruck auf ca. 20 Atm. Frau CURIE erwähnt in ihrem Buche einen ähnlichen Fall. (Physikalische Ztschr. 7. 33—34. 15/1. 1906. [4/12. 1905.] Hannover. Phys. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

L. Janicki, *Feinere Zerlegung der Spektrallinien von Quecksilber, Kadmium, Natrium, Zink, Thallium und Wasserstoff*. Vf. arbeitet mit dem MICHELSONSchen

Stufengitter. Es besteht aus 32 je 1 cm dicken, aufeinandergepressten Glasplatten von denen jede gegen die folgende um 1 mm zurücktritt. Die Ungleichheit in der Höhe der Stufen ist $< \frac{1}{20}$ Wellenlänge! Die aufgel. Spektra werden photographiert und auf der Teilmaschine ausgemessen; Genauigkeit ca. $\frac{1}{1000} \mu\mu$! Als Lichtquelle werden Geißlerrohre gebraucht.

Sämtliche starke Linien des Hg außer 491,6 $\mu\mu$ sind äußerst zusammengesetzt, Jede „Linie“ kann in ein linienreiches Spektrum zerlegt werden. Die Cd-Linien sind nur zum Teil zusammengesetzt. Die beiden D-Linien des Na und die Linien des Zn sind einfach, die rote Wasserstofflinie ist doppelt. Änderungen in der Wellenlänge der Satelliten werden nicht beobachtet, wohl aber in den relativen Intensitäten der Komponenten; letztere Erscheinung kann in weniger stark auflösenden App. Verschiebungen von Linien vortäuschen. (Vergl. zu dem Inhalt GEHRCKE und VON BAEYER, S. 220.) (Ann. der Physik [4] 19. 36—79. 18/1. 1906. [2/11. 1905.] Halle a/S.) W. A. ROHR-Berlin.

D. Tommasi, *Elektrolytische Darstellung von schwammigem Zinn*. Die zu elektrolysierende Lsg. enthält 50 Tle. W., 10 Tle. SnCl_2 und 1 Tl. HCl . Die Kathode besteht aus einer Cu-Platte, die um einen Bronzearm rotiert werden kann, die zwei Anoden bestehen aus Zinn. Die Cu-Platte steht vertikal, so daß nur ein Ausschnitt von ihr in die Lsg. taucht. Der aus der Lsg. herauskommende Teil der Kathode passiert bei der Rotation zwei Bürsten, die das abgeschiedene Zinn entfernen. Mit einer Spannung von 3 Volt und einer Stromstärke von 40 Amp. kann man in der Stunde 76 g Zinn abscheiden, d. h. 86,36% Stromausbeute erzielen, mit einem größeren Elektrolyseur entsprechend mehr. Das abgeschiedene Zinn wird geschmolzen und dann gewogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 86. [8/1.*].) SACKUR.

Carl Renz, *Zur Darstellung des Titantrichlorids und Zinntrichlorids*. Durch Überleiten von CCl_4 über erhitztes TiO_2 wird TiCl_4 neben CO_2 , bzw. COCl_2 erhalten (vgl. dazu DEMARÇAY, C. r. d. l'Acad. des sciences 104. 111; Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 96). Durch Verwendung von Chlf. an Stelle des CCl_4 hat Vf. das Titan chlf. nicht erhalten können. Es wird hierbei neben CO und HCl reichlich *Titantrichlorid* gebildet. Je nach der Höhe der Temperatur treten verschiedene Nebenrkk. auf. Bisweilen tritt zu Beginn des Vers. ein farbloses Gas, vielleicht TiH_4 , auf, das sich mit W. unter B. von H_4TiO_4 zers. Ferner wurden CO_2 u. COCl_2 beobachtet. Bei höherer Temperatur setzen sich in der Vorlage Nadeln von Hexachlorbenzol (F. 225°) ab. Bei längerer Dauer der Rk. scheiden sich Reduktionsprod. des TiO_2 und TiCl_4 ab. — Bei Verwendung des SnO_2 statt TiO_2 entsteht *Zinntrichlorid*. — SiCl_4 konnte auf diese Weise nicht dargestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 249—50. 27/1. 1906. [2/12. 1905.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Henri Moissan, *Über das Sieden des Osmiums, Rutheniums, Platins, Palladiums, Iridiums und Rhodiums*. Vf. hat die genannten Metalle, die ihm von G. MATHEY, London, zur Verfügung gestellt worden waren, in seinem elektrischen Ofen, Modell 1892, (C. r. d. l'Acad. des sciences 115. 1031; C. 93. I. 291) unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhitzt und dabei folgendes gefunden. Sämtliche Metalle der Platingruppe können in dem genannten elektrischen Ofen durch Ströme von 500—700 Amp. und 110 Volt rasch geschmolzen und zum Sieden gebracht werden. 150 g Metall sind in 1—2 Minuten geschmolzen und befinden sich vor Ablauf von 4 Minuten im ruhigen Sieden. Auf der durch einen raschen Strom k. W. gekühlten Kupferrohre, welche sich über dem Tiegel befindet, setzten sich Metallkügelchen, Bättchen, am häufigsten aber mkr. kleine Kriställchen an. Alle diese Metalle lösen in fl. Zustande Kohlenstoff auf und scheiden ihn beim Erkalten in Form von Graphit

wieder ab. Das am schwierigsten zu destillierende Metall ist das Osmium; das leichter als das Pt schm. Palladium scheint nicht flüchtiger zu sein, als das Pt und Rh. Wurden je 150 g 5 Minuten durch einen Strom von 500 Amp. und 110 Volt (allein beim Os 700 Amp.) erhitzt, so destillierten ab: 29 g Os, 10 g Ru, 12 g Pt, 9,6 g Pd, 9 g Ir, 10,2 g Rh. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 189—95. [22/1.*])

DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

J. L. Hamonet, *Methoxytrichlorpentanol-1,5,4 und α -Trichlormethyltetrahydrofuran*. Löst man wasserfreies Chloral auf die Mg-Verb. des Methoxyjodpropans-1,3 einwirken, so erhält man als Hauptprod. der Rk. Methoxytrichlorpentanol-1,5,4, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CCl}_3$, farblose, klinorhombische Blättchen aus Ä. (PORCHER), $a:b:c = 1,008:1:1,75$, $\beta = 108^\circ 25'$, F. 59° , $\text{Kp}_{17} 142\text{—}143^\circ$, kann bei gewöhnlicher Temperatur lange in überschmolzenem Zustande verharren, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Geruch schwach kampferartig, Geschmack bitter. Reduziert alkoh. AgNO_3 -Lsg. selbst nach Zusatz von NH_3 nicht, dagegen sehr leicht FEHLINGSche Lsg. und durch Alkali gefälltes Silberoxyd. — Beim Destillieren eines Gemisches von Methoxytrichlorpentanol und P_2O_5 im Vakuum entsteht an Stelle des erwarteten Methoxytrichlorpenten-1,5,3 das α -Trichlormethyltetrahydrofuran, $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}$, leicht bewegliche, farblose Fl. von stark kampferartigem Geruch und bitter brennendem Geschmack, $\text{Kp}_{758} 203\text{—}204^\circ$ unter geringer Zers., $\text{Kp}_{17} 90\text{—}91^\circ$, $\text{D}^{18} 1,42$, unl. in W., l. in A. u. Ä., reduziert weder alkoh. AgNO_3 -Lsg., noch FEHLINGSche Lsg., wird durch alkoh. Natronlauge ziemlich schwer angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 210—11. [22/1.*]) DÜSTERBEHN.

B. Menschutkin, *Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums*. IV. Mitteilung. *Einwirkung des Wassers auf die Ätherate; Löslichkeit der Hydrate des Magnesiumbromids und -jodids in Wasser*. (Vgl. C. 1903. II. 1237; 1906. I. 335.) Das W. wirkt auf die Ätherate ganz verschiedenartig, je nach seinem Mengenverhältnis und der Einwirkungstemperatur. Kleine Wassermengen bewirken bei einer erhöhten Temperatur (ca. $30\text{—}40^\circ$) die Umwandlung der betreffenden Ätherate in Ätherate von Oxyhalogensalzen, die in Ä. fast unl. sind und aus demselben momentan herausfallen. Man erhält auf diese Weise die Verb.: $\text{MgBrOH}\cdot\text{MgBr}_2\cdot 2\text{Ä.}$ in kleinen, sehr hygroskopischen Kristallen, und die Verb.: $\text{MgJOH}\cdot 2\text{Ä.}$, welche letztere an der Luft momentan zerfließt.

Große Wassermengen wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf die Ätherate des Magnesiumbromids und -jodids in derselben Art u. Weise wie Alkohole, Ester und SS. Sie verdrängen einfach den Ä. unter B. entsprechender Kristallhydrate. Vf. erhielt auf diese Weise in sehr reinem Zustande die Kristallhydrate: $\text{MgBr}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; F. 164° ; und $\text{MgJ}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$; F. $43,5^\circ$; deren Löslichkeit in W. er nach der bekannten ALEXEJEWSchen Methode (in zugeschmolzenen Röhrchen) bestimmt hatte. Die Ergebnisse dieser Messungen, ebenso wie die Daten für die Löslichkeit des Kristallhydrats, $\text{MgJ}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sind zum größten Teil in folgenden Tabellen wiedergegeben worden:

		Löslichkeit des $\text{MgBr}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in H_2O .								
Temperatur		-5°	$+20^\circ$	31°	38°	48°	60°	72°	86°	93°
Gewichtprocente . .		75,55	77,94	78,99	79,98	81,02	82,06	83,44	84,86	85,87
Temperatur		105°	110°	120°	131°	140°	151°	159°	163°	164°
Gewichtprocente . .		87,18	87,76	88,76	90,18	92,07	94,70	97,77	99,20	100.

Löslichkeit des $\text{MgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in H_2O .

Temperatur	-2°	$+10^\circ$	16°	25°	31°	35°	40°	42°	43°
Gewichtsprocente	75,64	78,45	80,10	82,64	84,30	85,7	87,6	89,1	89,5.

Löslichkeit des $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in H_2O .

Temperatur	50°	57°	70°	82°	91°	110°	140°	180°	200°
Gewichtsprocente	89,94	90,1	90,31	90,5	90,7	90,9	91,2	93,0	93,73.

Aus dem Vergleich der Löslichkeiten der Hexahydrate des Magnesiumchlorids, -bromids und -jodids folgt, daß am leichtesten l. das $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. am schwierigsten das $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist.

Die auf Molekularprocente bezogenen Löslichkeitskurven des $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, die in Fig. 21 dargestellt sind, zeigen wiederum, daß in bezug auf die Löslichkeit dieser Additionsverb. der Methylalkohol keine Mittelstellung zwischen dem Alkohol und W. einnimmt. Dasselbe Bild zeigen auch die Löslichkeitskurven der entsprechenden Verb. des MgJ_2 . Hierdurch wird die Sonderstellung, die der Methylalkohol in der entsprechenden homologen Reihe von Verb. einnimmt, sehr eklatant zum Ausdruck gebracht. (Iswiestja d. Peterburger Polytechn. Inst. 1905. 4. 75—100. 13/1. 1906. [1/10. 1905.]; Sep. vom Vf.)

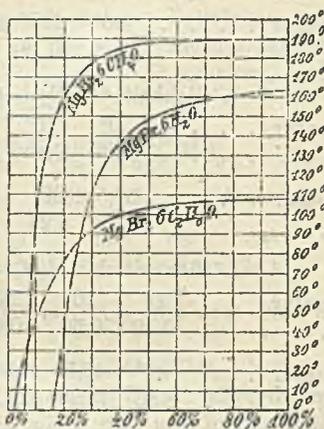


Fig. 21.

V. ZAWIDZKI.

B. Menshutkin, Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums. V. Mitteilung. *Einwirkung von Estern; Verbindungen des Magnesiumbromids und Magnesiumjodids mit Estern* (s. vorst. Ref.). Die Einw. verschiedener Ester auf die Ätherate der Halogenverb. des Magnesiums verläuft in allen Fällen ganz analog. Beim Vermischen von 1 Mol. Ätherat mit 6 Mol. eines Ester erfolgt zunächst eine vollständige Auflösung des Ätherats in dem Ester. Dann tritt sofort eine starke Erwärmung der Lsg., unter Abscheidung der Kristalle der gebildeten Doppelverb., wobei sich gleichzeitig die Fl. in zwei Schichten trennt, von denen die obere fast reinen Ä. enthält. Derselbe wird auf dem Wasserbade abgetrieben (unter sorgfältigster Vermeidung von Feuchtigkeit!) und die zurückbleibende Fl. zur Kristallisation auf Schnee gestellt. Je höher das Molekulargewicht des angewandten Esters ist, um so schlechter kristallisieren auch seine Doppelverb. mit MgBr_2 und MgJ_2 .

Am leichtesten sind zu erhalten die Verb. des MgJ_2 mit den Estern der Essigsäure. Sie enthalten alle auf 1 Mol. MgJ_2 6 Mol. Ester, und es wurden von ihnen folgende dargestellt und analysiert:

$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	F. 121°	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	F. $87,5^\circ$
$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	„ $78,5^\circ$	$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)_2$	„ 60°
$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_3\text{H}_7$	„ 65°		

Von diesen Esterverb. kristallisieren am schlechtesten diejenigen des Isobutyl- und Isoamylacetats. Alle sind sie sehr hygroskopisch und zerfiessen an der Luft momentan. Die Reihenfolge ihrer FF. ist dieselbe wie bei den entsprechenden

Alkoholaten des $MgBr_2$ und MgJ_2 . Ihre Löslichkeit in den entsprechenden Estern bestimmte Vf. nach der ALEXEJEWSCHEN Methode in zugeschmolzenen Röhrchen, wobei er die Zus. der Lsgg. durch Titration des Halogens mit $AgNO_3$ ermittelte. Folgende Tabellen enthalten die entsprechenden Zahlenangaben, ausgedrückt in Molekülprozenten:

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOCH_3$ in CH_3COOCH_3 .

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Mol.-%	0,04	0,045	0,05	0,055	0,06	0,07	0,075	0,08	0,085
Temperatur	90°	100°	103°	103°	105°	110°	115°	120°	121°
Mol.-%	0,09	0,19	0,25	22,69	24,06	31,64	45,30	83,32	100.

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_2H_5$ in $CH_3COOC_2H_5$.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	45°	50°	52,5°	55°
Mol.-%	0,36	0,45	0,55	0,72	1,01	1,32	1,70	2,18	2,90
Temperatur	57,5°	60°	62,5	65°	67,5°	70°	72,5°	75°	78,5°
Mol.-%	3,97	6,26	9,87	15,91	33,94	50,98	68,40	82,13	100.

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_3H_7$ in $CH_3COOC_3H_7$.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	32,5°	35°	37,5°	40°	42,5°
Mol.-%	0,49	0,56	0,65	0,79	0,82	0,96	1,29	2,59	5,23
Temperatur	45°	47,5°	50°	52,5°	55°	57,5°	60°	62,5°	65°
Mol.-%	8,80	14,38	23,20	33,71	46,13	59,28	73,44	85,6	100

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_2H_5(CH_2)_2$ in $CH_3COOC_2H_5(CH_2)_2$.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	55°	60°	65°
Mol.-%	1,38	1,60	1,83	2,13	2,49	2,95	3,32	3,78	4,57
Temperatur	70°	72,5°	75°	77,5°	80°	82,5°	85°	86°	87,5°
Mol.-%	5,71	6,41	7,47	8,97	11,51	17,18	49,08	69,8	100

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_3H_7(CH_2)_2$ in $CH_3COOC_3H_7(CH_2)_2$.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	35°	40°	42,5°	45°
Mol.-%	1,02	1,21	1,58	2,16	2,57	3,14	3,53	4,00
Temperatur	47,5°	50°	52,5°	55°	57,5°	58,5°	59°	60°
Mol.-%	4,68	5,59	7,57	10,10	17,30	35,79	65,80	100

Sehr merkwürdig sind die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung $MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot COOCH_3$. Anfänglich nimmt ihre Löslichkeit mit steigender Temperatur sehr langsam zu, bis die Temperatur von 103° erreicht ist. Bei derselben schm. die Doppelverb. unter ihrer Lsg., die sich gleichzeitig in zwei Schichten trennt: eine untere — die Lsg. des Esters in der Doppelverb., und eine obere — die Lsg. der Doppelverb. in dem Ester. Dieser Schichtenbildungsprozesses findet bei der genannten Temperatur von 103° in allen Systemen statt, die 2,5—74,5 Gew.-% der Doppelverb. enthalten. Bei größerem Gehalt an Doppelverb. bleibt die Schichtenbildung aus, und die Löslichkeitskurve derselben steigt kontinuierlich bis zu ihrem F., der bei 121° liegt. Die Zus. der beiden koexistenten Flüssigkeitsschichten ändert sich mit steigender Temperatur nur sehr wenig und beträgt:

In der oberen Schicht:

Temperatur	0°	10°	20°	40°	70°	80°	92°	108°	125°
Gew.-% der Doppelverb.	2,41	2,35	2,32	1,70	1,73	1,65	1,39	1,02	0,79

In der unteren Schicht:

Temperatur	0°	18°	36°	51°
Gew.-% der Doppelverb.	78,42	79,86	80,45	80,24

Die Löslichkeitskurven der übrigen Esterverb. verlaufen in ihrem größten Teil fast parallel der Abszissenachse. Gelangen in die Lsgg. dieser Doppelverb. Spuren von Feuchtigkeit, so findet auch in ihnen Schichtenbildung statt, sonst aber nicht.

Mit $MgBr_2$ gaben die Acetate nur sehr schwer kristallisierbare Doppelverb., weshalb von denselben nur eine einzige: $MgBr_2 \cdot 3CH_3COOCH_3$, F. 85°, in reinem Zustande erhalten wurde. Die Ester der übrigen homologen Fettsäuren gaben mit MgJ_2 meistens nur fl. Verb. In derben, an der Luft langsam zerfließlichen Kristallen wurde nur die Verb. $MgJ_2 \cdot 6HCOOC_2H_5$, F. 70,5°, erhalten, deren Löslichkeit in Äthylformiat folgende Tabelle wiedergibt:

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6HCOOC_2H_5$ in $HCOOC_2H_5$.

Temperatur	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
Mol.-%	1,8	1,9	2,1	2,3	2,55	2,9	3,3	3,85	4,6
Temperatur	45°	50°	55°	60°	65°	68°	69°	70,5°	
Mol.-%	5,6	7,45	10,8	17,9	34,8	58,5	74,1	100	

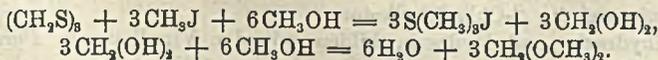
Von Verb. mit anderen Estern stellte Vf. noch folgende dar: vier Doppelverb. der Ester der Benzoesäure, nämlich:

$MgBr_2 \cdot 2C_6H_5COOC_2H_5$, F. ca. 110°; $MgJ_2 \cdot 3C_6H_5COOCH_3$, F. 115—117°; $MgBr_2 \cdot 2C_6H_5COOC_4H_9$, F. ca. 130°; $MgJ_2 \cdot 3C_6H_5COOC_2H_5$, F. 105°; die meistens gut kristallisieren, sonst aber sehr hygroskopisch sind und in der Nähe ihrer FF. sich teilweise zersetzen. Zwei Verb. des Äthylmalonsäureesters: $MgBr_2 \cdot 2CH_2(COOC_2H_5)_2$, F. 135°, und $MgJ_2 \cdot 4CH_2(COOC_2H_5)_2$, F. 115°, die auf 120—125° erhitzt, unter Umsetzung zu einer jodhaltigen, organischen Verb. erstarren. Ferner eine kristallisierbare Verb. des Acetessigesters: $MgJ_2 \cdot 4CH_3COCH_2COOC_2H_5$.

Der Vergleich der Zus. der Esterverb. des $MgBr_2$ mit denjenigen des MgJ_2 ergibt, daß diese letzteren, ebenso wie ihre bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähigen Hydrate, stets reicher an Ester-, resp. Wassermolekeln sind. Dies erklärt sich dadurch, daß die FF. der betreffenden MgJ_2 -Verb. bedeutend höher liegen, als diejenigen entsprechender Verb. des $MgCl_2$ und $MgBr_2$. (Isiwietja d. Petersburger polytechn. Inst. 1905. 4. 101—37. 13/1. 1906. [1/10. 1905.] Sep. vom Vf.)

V. ZAWIDZKI.

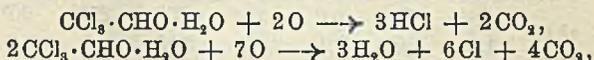
A. Reychler, *Über einige Eigenschaften des Trithioformaldehyds und eine neue Darstellungsmethode des Trimethylsulfoniumjodids*. (Vgl. KLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1879.) *Trithioformaldehyd* ist bei 150—170° ll. in Benzylchlorid, Nitrobenzol, Anilin, Phenol und Naphtalin und kann durch Umkristallisieren aus Anilin u. Waschen mit HCl und A. gereinigt werden. — Mit Methyljodid entsteht im Einschmelzrohr bei 80—100° *Trimethylsulfoniumjodid* in geringer Ausbeute, die sich bei Ggw. von *Methylalkohol* unter B. von Methylal auf ca. 85—90% der Theorie erhöht:



Das Trimethylsulfoniumjodid bildet dicke, am Licht nicht gelb werdende Prismen. — Mit CH_3J und A., C_2H_5J und CH_3OH , C_2H_5J und A. verläuft die Rk. bedeutend weniger glatt. — CH_3J , CH_3OH u. H_2S wirken bei 100° nur sehr wenig aufeinander, CH_3J_2 und CH_3OH gar nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1226 bis 1232. 5/12. 1905.)

BLOCH.

N. Schoorl u. L. M. Van den Berg, *Die Zersetzung von Chloralhydrat unter dem Einfluss von Licht und Luft*. Röhren mit 1,060 g Chloralhydrat und 250 ccm Sauerstoff, der gerade zur vollständigen Oxydation des $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{HOH}$ genügen musste, Röhren mit 2 g Chloralhydrat und 250 ccm O_2 u. schließlich nahezu luftleer gemachte Röhren mit 5 g Chloralhydrat wurden während einiger Wochen der Wrkg. tropischer Sonne ausgesetzt u. danach auf ihren Inhalt untersucht. Qualitative und quantitative Unters. führte zu folgenden Schlüssen: Unter dem Einfluss des Sonnenlichts bei Ausschluss von Luft erfolgt die Zers. des Chloralhydrats allein nach der Gleichung: $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HCl} + 2\text{CO}$, bei Ggw. von ungenügenden Mengen Sauerstoff findet neben dieser Umsetzung eine zweite nach folgender Gleichung statt: $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{O} \rightarrow 3\text{HCl} + 2\text{CO}_2$, wobei es aber einstweilen nicht ausgeschlossen ist, daß dies nur die Endrk. ist, während in der Tat die erstgenannte Rk. für die Zers. alles Chloralhydrats gilt und das dabei gebildete CO sekundär zu CO_2 oxydiert wird. In den Röhren mit reichlich Sauerstoff verlaufen folgende Rkk. nebeneinander:



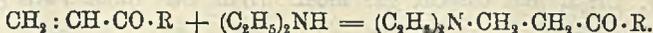
wobei die erste Rk. wieder dieselbe Erklärung finden kann, wiewohl dann die Oxydation von CO zu CO_2 sehr schnell verlaufen sein muß, weil in den Prodd. der Rk. kein CO gefunden worden ist, u. wobei die zweite Rk. wieder die Folge einer sekundären Oxydation der bei der vorhergehenden Rk. gebildeten HCl zu H_2O und Cl sein kann. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 42—47. 20/1. 1906. [Juli 1905.] Pharm. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

E. E. Blaise und M. Maire, *Über die acyclischen β -Chloräthyl- und Vinylketone*. Läßt man β -Chlorpropionylchlorid auf die Organozinkverb. einwirken, so erhält man in guter Ausbeute die β -Chloräthylketone, Fll., die in reinem Zustande einen wenig hervortretenden Geruch besitzen, häufig aber eine geringe Menge Vinylketon enthalten und dann einen stark stechenden Geruch zeigen. β -Chloräthyläthylketon, Kp_{20} . 68°. β -Chloräthylpropylketon, Kp_{10} . 73°. β -Chloräthylisobutylketon, Kp_{12} . 80°. Die Semicarbazone dieser Ketone sind wenig beständig und gehen unter dem Einfluss einer sd. wss. Na-Acetatlg. in *Carbamylpyrazoline* über:



Sd. Diäthylanilin verwandelt die β -Chloräthylketone in die Vinylketone, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, bewegliche Fll. von außerordentlich stechendem Geruch. Vinyläthylketon, Kp_{47} . 31°. Vinylpropylketon, Kp_{10} . 24°. Vinylisobutylketon, Kp_{10} . 32°. Die Alkylvinylketone polymerisieren sich nach Ablauf einer gewissen Zeit von selbst, sehr rasch unter dem Einfluss von Hitze und Alkali. Sie sind außerordentlich reaktionsfähig, sowohl in ihrer Äthylen-, als auch in ihrer Ketongruppe. Semicarbazid bildet mit den Alkylvinylketonen *Semicarbazosemicarbazone*, Hydroxylamin *Hydroxylaminooxime*. Die den Vinylketonen entsprechenden *Isoxazoline*, im Vakuum unzers. sd. Fll. von außerordentlich geringem basischen Charakter, entstehen durch Einw. von Hydroxylamin auf die β -Chloräthylketone.

Phenylhydrazin und Hydrazin bilden mit den Vinylketonen *Pyrazoline* und *Phenylpyrazoline*, welch letztere sich mit einer Spur HNO_3 intensiv violettrot färben. Die einfachen Pyrazoline sind basische Fll., welche Salze, Chlorplatinate, Pikrate und Phenylharnstoffe bilden. Die Alkylvinylketone fixieren sekundäre Basen mit außerordentlicher Leichtigkeit, z. B. durch einfaches Mischen in Ggw. von Ä.:



β -Diäthylaminoäthyläthylketon, Kp_{10} . 80°. β -Piperidinäthyläthylketon, Kp_{11} . 107°. Letztere Verb. sind basisch, bilden Pikrate, Chloroplatinate und Semicarbazone. Auch Na-Derivate werden durch die Äthylenbindung der Vinylketone fixiert, doch tritt stets eine teilweise Polymerisation des Ketons ein. Es ist daher vorzuziehen, von dem korrespondierenden β -Chloräthylketon auszugehen. Acetessigester bildet so Diketonester, deren Verseifung zur B. von Alkylcyklohexanon führt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 215—17. [22/1.*]) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und I. Lazennec, *Acetylenamide und -nitrile*. Die Acetylenamide, $R \cdot C : C \cdot CONH_2$, entstehen in nahezu theoretischer Ausbeute und in sogleich reinem Zustande durch Einw. von konz. wss. NH_3 auf die korrespondierenden Ester in der Kälte. *Amylpropioisäureamid*, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C : C \cdot CONH_2$, F. 91°. *Hexylpropioisäureamid*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot C : C \cdot CONH_2$, F. 92°. *Phenylpropioisäureamid*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CONH_2$, F. 106°. Sämtliche drei Körper bilden weiße Blättchen, ll. in A., Holzgeist, Chlf., weniger in Ä., wl. in W. Alkoh. Kalilauge verseift diese Amide in der Hitze zunächst zur korrespondierenden S., $R \cdot C : C \cdot COOH$ und verwandelt diese dann mehr oder weniger vollständig in die β -Ketonsäure, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, weiterhin in das Keton $R \cdot CO \cdot CH_3$, oder die S. $R \cdot COOH$. Löst man Phenylpropioisäureamid in konz. H_2SO_4 und gießt die Lsg. in W., so erhält man *Benzoylacetamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, F. 111—113°, während die beiden Amide der Fettreihe in der Kälte gegen konz. H_2SO_4 beständig sind, in der Wärme unter B. der Ketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ gespalten werden.

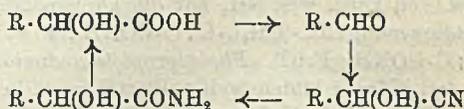
Die Acetylenitrile, $R \cdot C : C \cdot CN$, erhält man leicht aus den korrespondierenden Amiden durch Wasserabspaltung mittels P_2O_5 . *Amylpropioisäurenitril*, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C : C \cdot CN$, Kp_{19} . 194—196° (korr.), Kp_{18} . 80—81°, D^{19}_4 . 0,8508, $n_D^{19} = 1,4553$. *Hexylpropioisäurenitril*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot C : C \cdot CN$, Kp_{19} . 212—213° (korr.), Kp_{18} . 95—96°, D^{14}_4 . 0,8493, $n_D^{14.4} = 1,45637$. *Phenylpropioisäurenitril*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CN$, F. 41°, Kp_{19} . 228—229° (korr.), Kp_{18} . 105—106°, D^{15}_5 . 1,0046, $n_D^{15.5} = 1,58535$; der Dampf reizt sehr. Alkoh. Kalilauge wirkt sehr energisch; außer der Acetylsäure und deren Hydratations- und Spaltungsprodd. bilden sich Additionsverb. von A. und Nitril, z. B. $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CN$. Läßt man Amylpropioisäurenitril einige Tage mit 10 Teilen konz. H_2SO_4 in Berührung und gießt die Fl. dann auf Eis, so erhält man das korrespondierende Amid; Hexylpropioisäurenitril verhält sich analog. Phenylpropioisäurenitril liefert dagegen unter den gleichen Bedingungen Benzoylacetamid. In den beiden ersteren Fällen nimmt also nur die CN-Gruppe, im letzteren Falle auch die Acetylengruppe W. auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 211—14. [22/1.*]) DÜSTERBEHN.

Henry Rondel Le Sueur, *Die Einwirkung von Hitze auf α -Hydroxycarbon-säuren. II. Teil. α -Hydroxymargarinsäure, α -Hydroxypalmitinsäure, α -Hydroxypentadecylsäure und α -Hydroxymyristinsäure*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 336.) Nachstehende Zusammenstellung gibt die FF. der höheren α -Hydroxycarbon-säuren und ihrer nächsten Derivate:

Kohlenstoffanzahl des Stamm-KW- stoffs	Säure	α -Bromsäure	Aldehyd	Hydroxy- cyanid	Laktid
C_{18}	69—70°	60—61°	—	—	88,5—90,5°
C_{17}	60—61°	52,5°	35—36°	61,5—62,5°	86—87°
C_{16}	62,5°	51,5—52°	34°	60—61°	86—87°
C_{15}	53	42,5°	24—25°	52,5—53,5°	82,5—84°
C_{14}	53,5—54°	41,5—42,5°	23,5°	50,5°	82,5—83,5°
C_{13}	42,5°	30,5°	14°	44,5°	—

Kohlenstoffanzahl des Stamm-KW-stoffs	Polymeres	Semicarbazon	Oxim	α -Hydroxysäure
C ₁₈	—	—	—	91—92°
C ₁₇	77—78°	107—108°	89,5°	89°
C ₁₆	73°	107°	88°	86,5—87°
C ₁₅	69—70°	106,5°	86°	84,5°
C ₁₄	65,5°	106,5°	82,5°	81,5—82°
C ₁₃	61,5°	106°	80,5°	78°

Durch die hier studierte Rk. ist folgender Kreislauf von Rkk. geschlossen:



Durch Erhitzen von α -Hydroxymargarinsäure auf 275—280° und Dest. im Vakuum wurden folgende Prodd. erhalten. Destillat vom Kp₂₇. 175—210°: Palmitinaldehyd. Rückstand: Laktid der α -Hydroxymargarinsäure. — *Palmitinaldehyd*, C₁₆H₃₂O. Weifae, geruchlose, paraffinähnliche M., Kp₂₉. 200—202°, F. 34°, unl. in W., ll. in allen organischen Lösungsmitteln. Polymerisiert sich beim Aufbewahren. — *Semicarbazon*, C₁₇H₃₃ON₃. Längliche Platten aus verd. A., F. 107°, unl. in den meisten k. organischen Lösungsmitteln, ll. in sd. Bzl. und Chlf. — *Oxim*, C₁₆H₃₂ON. Nadeln aus verd. A., F. 88°, ll. in Ä. und Chlf., wl. in PAe. und Bzl. — *Hydroxycyanid*, C₁₇H₃₃ON. Aus 3 g Aldehyd in 30 ccm Ä. beim Schütteln mit einer Lsg. von 6 g KCN in 20 g W. Nadeln aus PAe., F. 60—61°, ll. in Ä., A., Chlf. und Bzl. Liefert mit konz. wss. HCl bei 100° α -Hydroxymargarinsäureamid, C₁₆H₃₁·CHOH·CONH₂. Platten aus A., F. 148,5°, unl. in den meisten k. organischen Lösungsmitteln, ll. in sd. A. Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH α -Hydroxymargarinsäure. — *Polymerer Palmitinaldehyd*, (C₁₆H₃₂O)₃. Nadeln aus Ä., F. 73°, ll. in k. Chlf. und Bzl., unl. in k. Ä., A. und PAe. Zerfällt wieder bei der Dest. unter vermindertem Druck. — *Laktid der α -Hydroxymargarinsäure*, C₃₄H₆₄O₄ (siehe oben). Nadeln aus Ä., F. 86—87°, wl. in k. Ä., A., PAe., ll. in k. Chlf. und Bzl., unl. in Kalilauge.

α -Brompalmitinsäure entsteht, wenn man zu einer innigen Mischung von 100 g Palmitinsäure und 5 g amorphem Phosphor vorsichtig 45 ccm Brom zufügt, auf dem Wasserbade erhitzt und in W. giest. Kocht man 105 g dieser S. mit einer Lsg. von 75 g KOH in 900 g W., so entsteht α -Hydroxypalmitinsäure, C₁₆H₃₂O₃. Nadeln aus Chlf., F. 86,5—87°, ll. in A., Ä., unl. in k. PAe. Zers. sich beim Erhitzen analog der Hydroxymargarinsäure. — *Pentadecylaldehyd*, C₁₅H₃₀O. Nadeln vom F. 24—25°, Kp₂₃. 183°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. Polymerisiert sich beim Aufbewahren. — *Semicarbazon*, C₁₆H₃₂ON₃. Nadeln aus A., F. 106,5°, wl. in den meisten k. organischen Lösungsmitteln. — *Oxim*, C₁₅H₃₁ON. Nadeln aus verd. A., F. 86°, ll. in k. Ä., wl. in k. PAe., A., Bzl. — *Hydroxycyanid*, C₁₆H₃₁ON. Nadeln aus PAe., F. 52,5—53,5°, ll. in k. Ä., A., Chlf. u. Bzl. Liefert beim Erhitzen mit konz. HCl α -Hydroxypalmitinsäureamid, C₁₄H₂₉·CHOH·CONH₂. Platten aus A., F. 149,5°, unl. in allen k. organischen Lösungsmitteln. — *Polymerer Pentadecylaldehyd*, (C₁₅H₃₀O)₃. Nadeln aus Ä., F. 69—70°, unl. in k. Ä., A., ll. in k. Chlf. und Bzl. — *Laktid der α -Hydroxypalmitinsäure*, C₃₂H₆₀O₄. Längliche Platten aus Ä., F. 86—87°, wl. in k. Ä., A., PAe., ll. in k. Chlf. und Bzl. — *Pentadecylsäure*, C₁₅H₃₀O₂. Durch Oxydation des Aldehyds mit KMnO₄. Platten aus verd. Aceton, F. 53°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl. und PAe. — C₁₅H₂₉O₂Ag. Weifser, gelatinöser Nd. — *Methylester*, C₁₆H₃₂O₂. Aus dem Ag-Salz und CH₃J. Nadeln

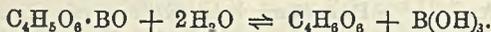
aus verd. A., F. 18,5°. — *Äthylester*, $C_{17}H_{34}O_2$. Nadeln aus verd. A., F. 14°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Amid*, $C_{15}H_{31}ON$. Aus dem Säurechlorid und konz. NH_3 . Nadeln aus A., F. 102,5°, unl. in PAe. und k. W., zwl. in k. Ä., ll. in sd. A. — *α -Brompentadecylsäure*, $C_{15}H_{29}O_2Br$. Aus 40 g S. beim Bromieren mit Brom und amorphem Phosphor (s. oben). Platten aus verd. Eg., F. 42,5°, ll. in Ä., Chlf., A., PAe. Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge *α -Hydroxypentadecylsäure*, $C_{15}H_{30}O_3$. Nadeln aus Chlf., F. 84,5°, ll. in k. Ä., A., wl. in k. Bzl. — $C_{15}H_{29}O_5Ag$. Weißer, amorpher Nd. — *Myristylaldehyd*, $C_{14}H_{28}O$. Entsteht aus *α -Hydroxypentadecylsäure* beim Erhitzen. Kristallinische, weiße M., F. 23,5°, Kp_{24} . 166°. Polymerisiert sich beim Aufbewahren. — *Semicarbazon*, $C_{15}H_{31}ON_3$. Nadeln aus verd. A., F. 106,5°, unl. in k. Ä., PAe. und Bzl., zll. in k. Chlf. — *Oxim*, $C_{14}H_{29}ON$. Nadeln aus verd. A., F. 82,5°, ll. in k. Ä., Chlf., zwl. in k. PAe. oder Bzl. — *Hydroxymyristylcyanid*, $C_{13}H_{27} \cdot CHOH \cdot CN$. Platten aus PAe., F. 50,5°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl.

α -Hydroxypentadecylamid, $C_{13}H_{27} \cdot CHOH \cdot CONH_2$. Aus dem Hydroxymyristylcyanid beim Erwärmen mit konz. HCl. Platten aus A., F. 149—150°, unl. in Ä., PAe., Chlf. und Bzl. — *Polymerer Myristylaldehyd*, $(C_{14}H_{28}O)_3$, Nadeln aus Ä., F. 65,5°, unl. in k. Ä. und A., ll. in k. Bzl. und Chlf. — *Laktid der α -Hydroxypentadecylsäure*, $C_{30}H_{56}O_4$. Platten aus Ä., F. 82,5—84°, unl. in k. Ä., A., PAe., ll. in k. Bzl. und Chlf. — *α -Brommyristinsäure*, $C_{14}H_{27}O_2Br$. Durch Bromierung (s. oben) aus Myristinsäure. Nadeln aus Lg., F. 41,5—42,5°. — *α -Hydroxymyristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_3$. Aus der *α -Bromsäure* beim Kochen mit Kalilauge. Platten aus Chlf., F. 81,5—82°, ll. in k. Ä., A., wl. in k. Chlf. u. PAe. — $C_{14}H_{27}O_5Ag$. Weißer, gelatinöser Nd. — *Tridecylaldehyd*, $C_{13}H_{26}O$. Aus *α -Hydroxymyristinsäure* beim Erhitzen. F. 14°, Kp_{28} . 156°. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{26}ON_3$. Glimmerartige Platten aus A., F. 106°, unl. in k. Ä. und PAe., wl. in k. A., Chlf., Bzl. — *Oxim*, $C_{13}H_{27}ON$. Nadeln aus verd. A., F. 80,5°, ll. in k. Ä. u. Chlf., wl. in k. Bzl., PAe. u. A. — *α -Hydroxytridecylcyanid*, $C_{13}H_{25} \cdot CHOH \cdot CN$. Längliche Platten aus PAe., F. 44,5°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl. — *α -Hydroxymyristylamid*, $C_{13}H_{25}CHOH \cdot CONH_2$. Platten aus A., F. 150°. — *Polymerer Tridecylaldehyd*, $(C_{13}H_{26}O)_3$. Nadeln aus Ä., F. 61,5°, wl. in Ä. u. A., ll. in Bzl. u. Chlf. — *Laktid der α -Hydroxymyristinsäure*, $C_{26}H_{52}O_4$. Platten aus Ä., F. 82,5—83,5°, unl. in k. A., PAe., ll. in Bzl. und Chlf. — *Tridecylsäure*, $C_{13}H_{26}O_2$. Durch Oxydation des Aldehyds. Platten aus einem Gemisch von Aceton und Ameisensäure, F. 42,5°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *α -Bromtridecylsäure*, $C_{13}H_{25}O_2Br$. Platten aus Aceton und Ameisensäure, F. 30,5°. — *α -Hydroxytridecylsäure*, $C_{13}H_{26}O_3$. Platten aus Chlf., F. 78°, ll. in Ä., A., unl. in PAe. und Bzl. (J. Chem. Soc. London 87. 1888—1906. Dezember 1905. London. St. Thomas' Hospital. Chem. Lab.)

POSNER.

Hermann Grossmann und Leo Wieneke, *Über den Einfluss der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper. Erste Mitteilung.* (Vgl. S. 227.) Vff. unternahmen in der vorliegenden Arbeit, die Wein- und Äpfelsäure, wie auch einige ihrer Salze, dann ihre Komplexbildungen mit Borsäure systematisch in Bezug auf ihr spezifisches Drehungsvermögen bei Konzentrations- und Temperaturänderungen zu untersuchen. Bei den Unterss. wurde ein LIPPICH-LANDOLTScher mit einer Heizvorrichtung versehener Polarisationsapp. mit dreiteiligem Gesichtsfeld benutzt. Weinsäure. 1. *Freie Weinsäure.* Im Gegensatz zu KRECKE (Archives néerland. sc. exact. et nat. 7. 97) konnte gezeigt werden, daß die Kurven der spezifischen Drehung der Weinsäure zwischen 10—90° in allen behandelten Konzentrationen einen annähernd parallelen und geradlinigen Verlauf nehmen. Die Beobachtungen stimmen in den tieferen Temperaturgebieten gut mit den aus den THOMSENSchen Gleichungen abgeleiteten Werten überein.

In wss. Lsg. wirkt Temperatursteigerung, wie Konzentrationsverminderung im Sinne einer bedeutenden Verstärkung der Rechtsdrehung der S. — 2. *Natriumditartrat*, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In Übereinstimmung mit THOMSEN (J. f. pr. Chem. [2] 32. 213) war mit der Temperaturerhöhung ein merkliches Ansteigen der spezifischen Drehung zu beobachten, mit der Verdünnung jedoch eine Abnahme. Erwärmt man die Lösung von Natriumditartrat, so ist bei 50° ein Maximum der Drehung; von da ab sinkt sie stetig, wenn auch nicht stark. Das Auftreten eines Maximalpunktes findet seine Erklärung in der entgegengesetzten Wrkg. der steigenden Dissociation, die drehungssteigernd wirkt, und der zunehmenden Hydrolyse bei höherer Temperatur. — 3. *Kaliumnatriumtartrat*, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Der abgelesene Beobachtungswinkel erreicht bei 30° ein Maximum, um dann allmählich abzunehmen; die spezifische Drehung jedoch bleibt von 30° an annähernd konstant. — 4. *Weinsäure und Borsäure*. Folgende Kombinationen wurden optisch untersucht: 3 Tle. Weinsäure + 1 Tl. Borsäure; 2 Tle. Weinsäure + 1 Tl. Borsäure; 1 Tl. Weinsäure + 1 Tl. Borsäure; 1 Tl. Weinsäure + 2 Tle. Borsäure; 1 Tl. Weinsäure + 3 Tle. Borsäure. — Die Zunahme der Molekularrotation bei dem Verhältnis 2:1 gegenüber 3:1 betrug nur 8,5% in der n. Lsg., während bei dem Verhältnis 1:1 ein Ansteigen von 17,6% zu verzeichnen ist, was sich nur durch die Annahme der komplexen *Monoborylweinsäure*, $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOBO}$, erklären läßt. Diese erleidet durch Temperaturerhöhung und Verdünnung hydrolytischen Zerfall:



Für jede Konzentration und Temperatur bildet sich ein Gleichgewicht aus, indem in der Lsg. optisch-aktive, komplexe Monoborylweinsäure neben freier Weinsäure und unwirksamer Borsäure vorhanden ist. — Es gelingt nicht mehr, eine n. S., die auf 1 Mol. 2 Mol. Borsäure enthält, darzustellen, was gegen das Vorhandensein einer Diborylweinsäure spricht. Steigerung der Molekulardrehung, wohl durch Zurückdrängung des hydrolytischen Zerfalls der Monoborylweinsäure, beträgt noch $12,9^\circ$ in der $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. — Steigerung der Molekulardrehung durch ein weiteres Molekül Borsäure beträgt für die $\frac{1}{4}$ -n. Lsg. nur noch $6,7^\circ$. Als sicher erwiesen ist nur die Existenz einer Monoborylweinsäure anzusehen. Diese ist bis zu einem gewissen Grade elektrolytisch dissoziiert, und dem komplexen Anion $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{BO})$ entspricht die große Steigerung der Drehung. — 5. *Natriumditartrat und Borsäure*. Neben dem Salze $\text{Na} \cdot \text{BO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (HÄDRICH, Z. f. physik. Ch. 12. 496; C. 93. II. 1042) ist die Existenz eines Natriumborylditartrats höchst wahrscheinlich, während die borsäurereicherer Komplexverb. unwahrscheinlich ist. Mit fortschreitender Verdünnung, wie auch durch Temperaturerhöhung erleidet das Natriumboryltartrat starke Hydrolyse. — 6. *Brechweinstein*. In Übereinstimmung mit der Angabe HÄDRICHs konnte die Unabhängigkeit der Molekulardrehung von der Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur gefunden werden. Mit der Temperaturerhöhung tritt eine merkliche Hydrolyse auf. — 7. *Weinsäure und Pyridin*. Es gibt ein saures und ein neutrales Pyridiniumtartrat. Wie das Natriumditartrat, so zeigt auch das saure Salz das Auftreten eines Maximalpunktes wenigstens in hinlänglich verd. Lsgg. — Die Molekulardrehungen des sauren und des neutralen Pyridiniumtartrats entsprechen denen der sauren und neutralen Alkalitartrate.

Äpfelsäure. 1. *Freie Säure*. Wie die Weinsäure, zeigt auch die Äpfelsäure in allen Konzentrationen einen regelmässigen parallelen Verlauf der Kurven der spezifischen Drehung. Das Ammoniumdimalat verhält sich analog der S. (vgl. THOMSEN, J. f. pr. Chem. [2] 35. 155; C. 87. 449, und SCHNEIDER, LIEBIGs Ann. 207. 261; C. 81. 450) und bei der Verdünnung tritt eine Erhöhung der Drehung, wenn auch nicht so stark wie bei der freien S., ein. — 2. *Äpfelsäure*

und Borsäure. Die Erhöhung der Molekulardrehung in einer Lsg. von 2 Mol. Äpfelsäure und 1 Mol. Borsäure betrug gegenüber der freien S. 4°. Mit der Verdünnung sinkt die Drehung von -4,9 auf -4,7° in der 1/5-n. auf -4,3° in der 1/4-n. Lsg. Die anfängliche Steigerung der Molekulardrehung bei Erwärmen läßt bei höheren Temperaturen etwas nach. Hydrolyse scheint vorzuliegen. In der Anordnung 1:1 liegen die Verhältnisse ähnlich. Die Existenz einer komplexen Monoboryläpfelsäure ist wahrscheinlich, wenn auch längst nicht so ausgeprägt wie bei der Monoborylweinsäure. Die Hydrolyse tritt leicht ein. Borsäurereichere komplexe Äpfelsäuren sind unwahrscheinlich. Das Ammoniummonoborylmalat zeigt ein Maximum der Drehung bei bestimmter Temperatur. — 3. *Äpfelsäure und Pyridin*. Mit Pyridin bilden sich die sauren und neutralen Malate. Mit der Verdünnung wie bei Temperaturerhöhung findet eine fortgesetzte Abnahme der Drehung derselben statt. (Z. f. physik. Ch. 54. 385—427. 30/1. 1906. [Aug. 1905.] Münster i/W. Chem. Inst. der Univ.)
 RONA.

Hugo Haerdtl, *Über die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Crotonaldehyd*. Cyanessigsäure gibt mit Crotonaldehyd bei 6-stgd. Erhitzen auf dem Wasserbad im CO₂-Strom die *Cyancarbonsäure* C₇H₇O₂N = CH₃·CH:CH·C(CN)·CO₂H; (*Cyan-sorbinsäure*); gelbe Nadeln (aus W. oder Chlf.), F. 163° unter Zers. u. Braunfärbung; addiert 2 Atome Br, mehr Br wirkt substituierend; wird durch HCl nicht angegriffen; bei der Verseifung mit KOH entsteht ein amorpher, brauner, in Pyridin u. Eg. l., harzartiger Körper, der in Sodalsg. unl. ist, damit nicht CO₂ entwickelt, unl. in NaOH ist u. mit Barytwasser ein Salz, Ba(C₄H₅O₂)₂ (?) gibt. — Das Ba-Salz der Cyancarbonsäure enthält nach dem Trocknen 1/2 Mol. Kristallwasser. — *Verbindung* C₇H₇O₂NBr₂ = CH₃·CHBr·CHBr·CH:CH·C(CN)·CO₂H (?), weißes, kristallinisches Pulver (aus Chlf.), F. 154—156°; *Nitril der Sorbinsäure*, C₆H₇N = CH₃·CH:CH·CH:CH·CN; aus der Cyancarbonsäure C₇H₇O₂N bei 150—160°; acetonitrilähnlich riechende, ziemlich leicht bewegliche Fl.; Kp₁₂. 50—60°; verharzt beim Stehen. (Monatshefte f. Chemie 26. 1391—1402. 28/11. [25/5.*] 1905. Wien. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.)
 BLOCH.

Zd. H. Skraup, *Über Stärke, Glykogen und Zellulose*. Auf Grund von experimentellen Unters. von E. Geinsperger, E. v. Knaffl, Franz Menter und H. Sirk. Zur Best. der *Molekulargröße der Polysaccharide*, für welche physikalische Methoden bisher im Stich gelassen, chemische Methoden zu kleine Werte geliefert haben, wendete Vf. die Einw. von Essigsäureanhydrid, das mit HCl-Gas gesättigt war, an; es liefs sich nach früheren derartigen Verss. erwarten, daß Spaltung unterbleibt, neben Acetyl Cl eintritt, und der Acetylglucose ähnliche Verbb. entstehen. Die Best. des Cl-Gehaltes konnte dann, vorausgesetzt, daß nur ein einziges Cl-Atom eingetreten, einen Maßstab der fortschreitenden Reinigung und die Grundlage zur Berechnung des Mol.-Gew. abgeben. Andererseits konnte aber Essigsäureanhydrid wie bei Ggw. von H₂SO₄ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2413; C. 99. II. 752) auch bei Ggw. von HCl zersplitternd wirken. Bei ganz energischer Einw. liefsen sich durch einen der Hydrolyse analogen Vorgang (*Acetolyse*), gechlorte Acetylverbb. von Glucose oder von Disacchariden, bei gemäßigter Rk. Acetochlorverbb. von jenen Zwischenstufen, die bei der Hydrolyse durch Enzyme oder verd. SS. entstehen, bei der Stärke z. B. von Dextrinen, erwarten, deren Reindarst. ebenfalls an der Konstanz des Cl-Gehaltes kontrollierbar sei, u. deren Mol.-Gew. daraus als Minimalzahl berechnet werden könne. Diese Erwartungen sind zum großen Teile eingetroffen.

Nach F. Menter geht lösliche *Stärke*, im achtfachen Gewicht Essigsäureanhydrid suspendiert, beim Sättigen mit HCl bei -20° nach viermonatlichem Stehen bei Zimmertemperatur zum großen Teil in *Acetylchlorglucose* (l. in Bzl.) über; nach

zweimonatlichem Stehen liefs sich ein nicht zum Kristallisieren zu bringender Stoff von der Zus. der *Acetylchlormaltose* nachweisen; wird nur 14 Tage stehen gelassen, so ist das Hauptprod. eine Verb. $C_{74}H_{99}O_{49}Cl = C_{38}H_{42}O_{30}Cl(COCH_3)_{10}$ vom konstanten Cl-Gehalt 1,92 ($[\alpha]_D = 186,20$), die mit alkoh. Kali in ein *Erythroextrin* $C_{38}H_{62}O_{31}$ ($[\alpha]_D = +160,8^\circ$, zeigt Reduktionsvermögen, färbt Jodlsg. weinrot, reagiert nicht mit Phenylhydrazin; 1 g reduziert 26,1 ccm FEHLING'scher Lsg.) übergeführt werden konnte. Das obige Acetat gab in Benzollsg. durch Siedepunkterhöhung als Mol die Werte 1700—2000 (berechnet 1830), das freie Erythroextrin in wss. Lsg. aber viel zu niedrige Zahlen (berechnet 990, gefunden 260—300). Dieses Erythroextrin stimmt im wesentlichen mit dem Erythroextrin von PREGL (durch Acetylierung der Stärke bei Ggw. von konz. H_2SO_4 erhalten) überein, u. man kann daher annehmen, daß *Erythroextrine* wirklich bestehen und nicht Gemenge von Achroodextrin u. Amylodextrin sind. — Wurde bei denselben Gewichtsverhältnissen mit HCl-Gas bei 0° gesättigt, so war nach 14tägigem Stehen oder bei einstündigem Schütteln bei 40° eine Verb. von etwa 0,5% Cl entstanden; wurde bei Zimmertemperatur nur bis zur Lsg. der Stärke geschüttelt, so sank der Cl-Gehalt auf 0,15% u. verminderte sich bei der Reinigung auf 0,0375%, so daß vermutlich im wesentlichen acetylierte Stärke entstanden ist, der Cl-Verbb. anhaften.

Bei Verss., die Anfangsprod. der gleichzeitigen Acetylierung und Chlorierung der Stärke zu erhalten, fand H. Sirk einen konstant werdenden Cl-Gehalt von 0,268%, aus der Verb. konnte *lösliche Stärke* wieder gewonnen werden; für die *Acetochlorverb.* berechnet sich ein Mol.-Gew. von 13230, für die *lösliche Stärke* selbst ein solches von 7440; sie bestände demnach im Minimum aus 46—50 Resten $C_6H_{10}O_5$. Die *Acetochlorverb.* entsteht bei siebenstündigem Schütteln bei 40° der Suspension von 1. Stärke in Essigsäureanhydrid, das bei 0° mit HCl gesättigt war; sie sintert und bräunt sich bei 170° , zers. sich bei 270° unter Gasbildung, ist l. in Essigester, hat $[\alpha]_D = 169^\circ$ und gibt mit Silberacetat Acetylderivate von Abbauprod. der Stärke und das *Triacetylprod. der 1. Stärke*, $C_8H_7O_6(OC-CH_3)_3$; dieses wird aus den Chloracetylierungsprod. der 1. Stärke durch Lg. zuerst abgechieden, sintert bei 165° , wird dann durchsichtiger, entw. bei 235° Gas, bräunt sich bei 255° und zers. sich dann; l. in Essigester, gibt mit Jodlsg. keine Farbenrk. — Der Cl-Gehalt der Chloracetylprod. der Stärke steigt mit der Löslichkeit in Bzl.

Zur Darst. von *Glykogen* wurde die Leber eines 4—5 Tage reichlich mit Hafer u. Heu gefütterten Pferdes sofort nach dem Tode in kleine Stücke zerteilt, 10 Min. in 20 l sd., destilliertem W. gekocht, die Leberstücke rasch in einer Wurstpresse zu Brei zerkleinert, dieser in dem W., dem jetzt 200 g KOH zugefügt waren, bis zur vollständigen Lsg. der Lebersubstanz weiter gekocht; die abgekühlte Lsg. (15 l) wurde durch abwechselnden Zusatz von Quecksilberjodidjodkalium und HCl vom Eiweiß befreit, das Glykogen aus dem Filtrat durch das doppelte Volumen von 96% ig. A. ausgefällt, dekantiert, wiederholt mit starkem A. übergossen, abgesaugt, mit absol. A. u. Ä. nachgewaschen u. aus W. mit A. umgefällt; es ist ein weißes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, ll. in W. mit weißer Opaleszenz, unl. in Ä., die wss. Lsg. färbt sich mit Jodjodkalium braunrot, die Farbe verschwindet beim Erhitzen u. kehrt beim Erkalten zurück; es löst $Cu(OH)_2$ in alkal. Lsg., ohne es zu reduzieren, gibt mit Benzoylchlorid u. NaOH einen weißen Nd., der in W., A., Ä., Aceton, Essigester u. Bzl. unl. ist. — Nach E. v. Knaffl führt die schonende Einw. des Gemisches von Essigsäureanhydrid (9-fache Menge) und HCl (Sättigung bei -12°) auf das Glykogen (bei Zimmertemperatur 20 Stdn. mit der Maschine geschüttelt) zu einem *Acetylchlorderivat* vom Cl-Gehalt 0,15% u. dem Mol.-Gew. 23630; es ist weiß, amorph, ll. in Bzl., Chlf., Eg., Essigester, Aceton, unl. in W., A. und Ä. u. gibt mit Silberacetat ein *Triacetat*, $C_8H_7O_6(COCH_3)_3$, das weiß, amorph, ll. in Bzl., Chlf., Eg., Essigester, Aceton, unl. in W., A. und Ä. ist; $[\alpha]_D = +132,24^\circ$,

sintert bei 165°, wird bei 180° durchsichtig und fließt bei 240° als zähflüssige Tropfen zusammen; beim Verseifen dieses Acetylesters mit alkoh. Kali entsteht ein *dextrinartiges* Abbauprod. vom Mol.-Gew. 16350 (also $[C_6H_{10}O_6]_{100}$); weißes, amorphes Pulver, sl. in W. mit kaum merklicher Trübung; die wss. Lsg. färbt sich mit Jodkaliumlsg. braunrot, mehr gelblich als beim Glykogen, und klar; reagiert nicht mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg., löst $Cu(OH)_2$ in alkal. Lsg. und reduziert es in geringem Grade; $[\alpha]_D = 192,1$; 100 Tle. A. von 50% lösen 1,14—1,17 Tle., während 100 Tle. A. von 50% 0,03—0,10 Tle. Glykogen lösen. — Das Glykogen hat demnach noch ein höheres Mol.-Gew. als dieses Abbauprod.

Nach E. Geinsperger ergibt *Zellulose* (Filtrierpapier) mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid, das bei -15° mit HCl gesättigt war, bei 48-stdt. Stehen eine *Chloracetylverb.* $(C_6H_7O_3)_{34}(CO_2CH_3)_{101}Cl(?)$, aus deren Cl-Gehalt für das Zellulosemolekül die empirische Formel $(C_6H_{10}O_6)_{34}$ (Mol.-Gew. 5508) sich berechnet; dieses Mol.-Gew. ist vielleicht etwas zu klein, wahrscheinlich ist das wirkliche der Ordnung nach nicht größer als das für die lösliche Stärke u. für Glykogen gefundene (vgl. NASTUKOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2242; C. 1900. II. 430); nach 14-tägiger Einw. bildet sich *Acetochlorbiose*, $C_{26}H_{35}O_{18}Cl$, weiße, mkr. Nadeln, F. 195°, $[\alpha]_D = +75,21^\circ$, ll. in h. Bzl. u. A., sl. in k. Chlf. a. Essigester. — Aus der Chloracetylverb. $(C_6H_7O_3)_{34}(CO_2CH_3)_{101}Cl$ und Silberacetat entsteht ein gut kristallisierendes *Isomeres des Zellobioseacetats*, das aus Zellulose, Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 sich bildet; das Isomere hat F. 200°, $[\alpha]_D = -30,05^\circ$, während *Zellobioseacetat* $[\alpha]_D = +43,64^\circ$ hat; die Verss., aus dem Isomeren die Biose durch Verseifung zu erhalten, mislingen. — Über experimentelle Einzelheiten wolle man im Original nachsehen. (Monatshefte f. Chemie 26. 1415—72. 28/11. [13/7.*] 1905. Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

E. Warburg und T. Noda, *Über die Zersetzung des Kohlendioxyds durch die Spitzeneinladung*. Die Angaben früherer Forscher widersprechen sich etwas bezüglich der gebildeten Ozonmenge; voraussichtlich ist das gebildete Ozon bei der Versuchsanordnung von THÉNARD durch die KOH zers. worden. Die Vff. wenden eine Differentialmethode zur Best. der zers. CO_2 - u. der gebildeten O_3 -Mengen an. Die Spitzenelektrode ist ein dicker Cu-Draht mit vielen Doppelspitzen, der zwischen zwei Halbcylindern aus Messing steht. Bei negativem Spitzenpotential werden 3% CO_2 zers., wobei 19% des freigemachten O_2 ozonisiert werden. 1 Mol. CO_2 braucht 5220 Coulomb zur Zers. (später mehr, weil Rückbildung eintritt). Aus dem kleinen Coulombwert folgt, daß die Zers. des CO_2 durch die stille Einladung kein elektrolytischer Prozeß ist. Nur ca. 1,1% der Stromarbeit wird zur Zers. verbraucht. Von der Stromarbeit im Glimmlicht, dem Herd der chemischen Aktion, werden nur ca. 11% zur Zers. verwendet. Bei positivem Spitzenpotential ist der Coulombverbrauch und der Betrag der Ozonisierung etwas kleiner. Die scheinbare, d. h. unter Vernachlässigung der Ozonbildung berechnete, zers. Molekülzahl ist nur von der entladenen Elektrizitätsmenge, nicht von der Stromstärke abhängig. Mit abnehmender D. nimmt die scheinbare Coulombzahl pro Mol. zers. Kohlendioxyds zu. Wie beim Ozon nimmt also die Wrkg. der stillen Einladung mit abnehmender D. ab. Mit steigender Temperatur nimmt die scheinbare Coulombzahl pro Mol. ab. Platinierung der Elektroden ist kaum von Einfluß. (Ann. der Physik [4] 19. 1—13. 18/1. 1906. [Nov. 1905.] Charlottenburg.)

W. A. ROTH-Berlin.

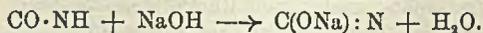
James Ernest Marsh und Robert de Jersey Fleming-Struthers, *Kondensation von Ketonen mit Quecksilbercyanid*. (J. Chem. Soc. London 87. 1878—82. Dez. 1905. Oxford. Univ.-Lab. — C. 1906. I. 229.)

POSNER.

A. Hantzsch, *Die Cyanursäure als Pseudosäure*. Daß die Cyanursäure als

Tricarbidimid und somit als Pseudosäure aufzufassen ist, die erst durch Umlagerung der Gruppen $\text{CO}\cdot\text{NH}$ in $\text{C}(\text{OH})\text{:N}$ die n. Salze von der Form $\text{C}(\text{OMe})\text{:N}$ erzeugt, ist bisher wahrscheinlich geworden, aber nicht direkt bewiesen. Dafs die erste Gruppe $\text{CO}\cdot\text{NH}$ sich in wss. Lsg. wie die einer Pseudosäure verhält, wird dadurch wahrscheinlich, dafs die sehr schwache und daher nur als einbasische S. dissoziierende Cyanursäure einen mit steigender Temperatur steigenden Temperaturkoeffizienten besitzt, eine Eigentümlichkeit, die für viele SS. mit Ionisationsisomerie charakteristisch ist. Dafs die dritte, d. h. die nach Überführung von 2 Gruppen $\text{CO}\cdot\text{NH}$ in die Salzform $\text{C}(\text{OMe})\text{:N}$ noch übrig bleibende Gruppe $\text{CO}\cdot\text{NH}$ bei der Salzbildung zu $\text{C}(\text{OMe})\text{:N}$ isomerisiert wird, wird durch folgende Beobachtungen des Vfs. bewiesen. Die Cyanursäure verhält sich gegenüber den stärksten Basen bei gewöhnlicher Temperatur nur als zweibasische S.; gegen 100° aber verwandelt sie sich in alkal. Lsg. in eine dreibasische S. In mäfsig konz. Natron löst sich die Cyanursäure bei gewöhnlicher Temperatur klar auf; aus dieser Lsg., welche nachweislich nur sekundäres Salz, $[\text{C}(\text{ONa})\text{:N}]_2[\text{CO}\cdot\text{NH}]$, enthält, wird aber beim Erhitzen tertiäres Salz, $[\text{C}(\text{ONa})\text{:N}]_3$, gefällt, das nunmehr von der Mutterlauge auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr gel. wird. Ähnliches gilt auch für die Erdalkalisalze. Am augenfälligsten erscheinen die Verhältnisse bei den Ag-Salzen: bei gewöhnlicher Temperatur wird aus Lsgg. $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3 + 2\text{NaOH})$ natürlich rein weisses Disilbersalz gefällt; aus Lsgg. $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3 + 3\text{NaOH})$ entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein braunes Gemisch von Disilbersalz u. Silberoxyd, bei 100° aber weisses Trisilbersalz, ja das braune Gemisch verwandelt sich beim Kochen unter W. in ein weisses Trisilbersalz.

Auch durch Leitfähigkeit läfst sich nachweisen, dafs in der wss. Lsg. des Trinatriumcyanurats oder in der damit identischen Lsg. von $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3 + 3\text{NaOH}$ bei gewöhnlicher Temperatur ein Mol. freies Natron, also nur das Dinatriumsalz vorhanden ist. Verdunstet man eine solche Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur, so bleibt ein Gemisch von Dinatriumsalz u. freiem Natron zurück. Man kann diese Erscheinung auch als eine mit der Temperatur abnorm veränderliche Hydrolyse der Cyanurate betrachten. Denn die Salze $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{Me}_3$ sind bei gewöhnlicher Temperatur total hydrolysiert in $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{Me}_2\text{H} + \text{MeOH}$; während aber nun bei zunehmender Temperatur in n. Fällen die Hydrolyse zunimmt, findet hier das Gegenteil statt, und zwar infolge der intramolekularen Umlagerung:



Eine Abnahme der Hydrolyse von Alkalisalzen bei Zunahme der Temperatur ist also ein neues Kriterium einer intramolekularen Umlagerung.

Der Kristallwassergehalt der Cyanurate wird nicht nur von der Temperatur in dem bekannten Sinne beeinflusst, dafs bei höherer Temperatur die wasserärmeren Salzhydrate gefällt werden, sondern in ganz ähnlicher Weise auch durch Hydroxytionen. So werden aus einer Lsg. $(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_3 + 2\text{NaOH})$ durch CaCl_2 und BaCl_2 , in der Kälte die Trihydrate, $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3(\text{Ca}, \text{Ba})\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$, in der Hitze die Monohydrate, $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3(\text{Ca}, \text{Ba})\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, gefällt; dagegen werden aus einer Lsg. $(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_3 + 3\text{NaOH})$ bei gewöhnlicher Temperatur nur die Monohydrate, nicht die Trihydrate gefällt. Die Trihydrate, z. B. $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{CaH} + 3\text{H}_2\text{O}$, können durch Erhitzen im Thermostaten oder auch durch Kochen mit W. in die Monohydrate übergeführt werden; es gelingt aber nicht, die Monohydrate bei gewöhnlicher Temperatur in die Trihydrate zurückzuverwandeln. Die meisten hydratischen Cyanurate halten 1 Mol. H_2O so fest, dafs sie nicht ohne Zers. entwässert werden können; doch hängt diese Festigkeit von der Natur des Metalles ab; z. B. kann das sekundäre Ag-Salz ohne Schwierigkeit entwässert werden.

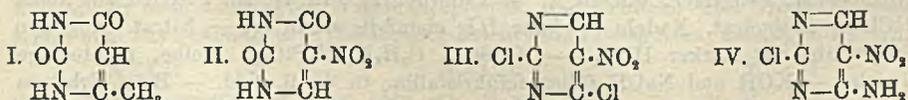
Vom Magnesium existiert nur ein primäres Cyanurat, vom Aluminium kein

Salz der Cyanursäure. Dies beruht jedenfalls teils auf der Schwäche der Cyanursäure als S., teils aber auch darauf, daß zur Umwandlung der indifferenten Gruppe CO-NH in die salzbildende C(OH):N eine mit steigender Umwandlung steigende Konzentration an Hydroxylionen erforderlich ist, die von so schwachen Basen nicht mehr erreicht wird.

Im experimentellen Teile der Abhandlung werden die folgenden Salze beschrieben. Primäre Cyanurate. $\text{NH}_4(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_2) + \text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$. Nadeln, merklich l. in h. W. — $\text{mg}(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_2) + 7\text{H}_2\text{O}$. Nadeln, zl. in h. W. — Sekundäre Cyanurate. $\text{Na}_2(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln aus W. — $\text{Ca}(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}) + 3\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ca}(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ba}(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}) + 3\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ba}(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ag}_2(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ag}_2(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H})$. — Tertiäre Cyanurate. $\text{Na}_3\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln, wird bei 120° wasserfrei; ist in was. Lsg. hydrolysiert in Mono-, bezw. Dinatriumsalz und freies Natrion. — $\text{Ca}_3\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3$. — $\text{Ba}_3\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3$. — $\text{Ag}_3\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3$. Nadeln aus Eg., ist gegen W. beständig, wird aber von NaOH in Disilbercyanurat und Ag_2O zers. — Das O-Merkurialsalz, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{O}\cdot\text{Hg})_3$, wird aus der Lsg. ($\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_3 + 3\text{NaOH}$) bei 0° durch Mercuriacetat frei von N-Merkurialsalz gefällt; Merkurichlorid dagegen liefert ein Gemisch von O- und N-Mercuricyanurat. Aus freier Cyanursäure und Sublimat bildet sich entgegen der Angabe von HANTZSCH, BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2721; C. 1903. II. 696) nicht das N-Salz, sondern die Verb. $2\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_3\cdot\text{HgCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, Blättchen, ll. in k. W. — Zu berichtigen ist auch die Angabe von BADER (Z. f. physik. Ch. 6. 310; C. 90. II. 937) wonach die Dissociationskonstante K der Cyanursäure bei 25° 0,000038 betragen soll; nach dem Vf. ist der richtige Wert 0,000018. Cyanursäure ist also gerade 100mal so schwach als Essigsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 139—53. 27/1. 1906. [27/12. 1905.])

PRAGER.

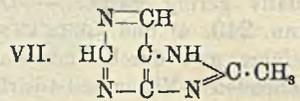
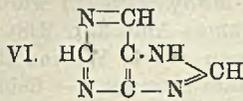
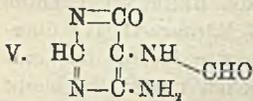
Oskar Isay, *Eine Synthese des Purins*. Das vom Vf. zur Gewinnung der bereits von E. FISCHER aus der Harnsäure dargestellten Muttersubstanz der Purinkörper angewandte Verf. schloß sich an die von GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1246; C. 1901. I. 1279) durchgeführte Synthese des 6-Methylpurins an, ermöglichte aber leider keine leichte Bereitung größerer Mengen der interessanten Substanz, da schon die Ausbeuten an Ausgangsmaterial und dessen Dichlorderivat relativ gering waren. — Das 4-Methyluracil (I.) wurde nach BEHREND (LIEBIGS Ann. 240. 4) und LERMANN (LIEBIGS Ann. 251. 238) in 5-Nitrouracil (II.) übergeführt und durch Umkristallisieren aus h. W. von Resten der intermediär entstehenden 5-Nitrouracil-4-carbonsäure getrennt. — Beim Kochen mit POCl_3 bleibt die Nitroverb. unverändert; auf Zusatz von PCl_5 tritt allerdings rasch Lsg. ein, doch ist die Ausbeute an dem gesuchten 2,4-Dichlor-5-nitropyridin (III.) hierbei



sehr gering. Etwa 34—41% an gereinigtem Dichlorprod. werden erzielt, wenn man 1 g Nitrouracil mit 8 ccm frisch destilliertem u. mit 2 Tropfen rauchender HCl versetztem POCl_3 unter ständigem Schütteln nur so lange (18—20 Min.) im Rohr auf 185° erhitzt, bis klare Lsg. erfolgt ist, dann aus der schwach braunroten Fl. im Vakuum bei $55^\circ \frac{2}{3}$ des POCl_3 abdestilliert, auf viel Eis ausschüttet, ausäthert, den Ä. mit wenig Na_2CO_3 , hierauf mit CaCl_2 behandelt und das beim Verdampfen desselben hinterbleibende rote Öl im Vakuum fraktioniert. Schuppenförmige Blättchen aus der gleichen Gewichtsmenge w. A., Ä., Lg. oder PAe.; F. $29,3^\circ$; Kp.₆₈. 153 bis 155° ; der Dampf riecht stechend und greift die Augen heftig an.

Bei der Einw. von k. alkoh. NH_3 auf die A.- oder Ä.-Lsg. der chlorierten Base wird, wie auch in analogen Fällen, das Halogenatom in Stellung 4 ausgetauscht, und es bildet sich zu ca. 90% der Theorie *4-Amino-5-nitro-2-chlorpyrimidin* (IV.). Vierkantige Säulen aus 360 Tln. sd. W., bezw. dünne, leicht verfilzende, beiderseitig abgeschrägte Nadeln aus 96 Tln. sd. A., die sich bei 205° dunkel färben u. bei 217° zers.; wl. in Bzl., Aceton; unzers. l. in konz. SS.; dagegen in Alkalien mit gelber Farbe unter Zers. l.; die wss. Lsg. reagiert neutral u. wird von AgNO_3 auch beim Kochen nicht verändert. — Das Aminonitrochlorpyrimidin greift die Schleimhäute heftig an und brennt auf empfindlichen Hautstellen. Trägt man es in rauchende HJ ein, so fällt ein schwarzes Perjodid aus, das von PH_4J langsam entfärbt wird. Festes KOH scheidet aus dem erhaltenen Jodhydrat das *4,5-Diaminopyrimidin*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4$, in glitzernden Nadeln ab, die mittels Essigester oder Vakuumdestillation von beigemischtem KJ getrennt werden. Das Diamin geht hierbei als gelbliches Öl über, das zu sternförmig gruppierten Nadelchen (u. Mk. sechseckige, schraffierte Säulen) erstarrt; F. 202,5°; Kp_{92} . 229°; mit stark alkal. Rk. in W. sl.; ll. in A., A. + Ä., Bzl., Aceton, Essigester; unl. in Ä.; aus den Lsgg. in HCl u. HBr fallen das Hydrochlorat u. -bromat bald in derben, in W. ll. Säulen aus. — Au-Salz. Knollenförmig verwachsene Nadeln. — Pt-Salz, $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Orange Stäbchen. — Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Verästelte Prismen, die sich beim Umlösen aus A. in broncefarbene Blättchen umwandeln und bei 264° zers. — Nitrat. Spiessige Nadeln aus verd. HNO_3 . — An der Luft oxydiert sich die Base langsam unter Braunfärbung; beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure geht sie in *4-Amino-5-formylaminopyrimidin* (V.) über, das beim Übersättigen der h., konz., wss. Lsg. des Formiats mit NH_3 in Prismen gefällt wird. Abgeschrägte Blättchen aus A.; F. 198°; in W. mit alkal. Rk. l. — ein Beweis, dass die Formylgruppe am NH_2 -Rest in Stellung 5 haftet, da nur Pyrimidine mit freier Aminogruppe in Stellung 4 (oder 6) dem W. alkal. Rk. erteilen. — Erhitzt man die Formylverb. im CO_2 -Strom auf 210°, so anhydriert sie sich zu *Purin* (VI.), das den F. 212° u. auch die sonstigen, von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2550; C. 98. II. 1172) erwähnten Eigenschaften aufwies.

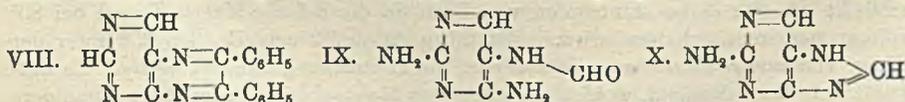
Bei analoger Behandlung mit Acetanhydrid geht das Diamin in *8-Methylpurin* (VII.) über; Nadelsterne, die erst bei 265–266° schm., also unter den Methylpurinen



den höchsten F. zeigen; zl. in W., ohne ihm Rk. zu erteilen; ll. in w. A.; zll. in Nitrobenzol, Essigester; unl. in Ä. — Chlorhydrat. In W. sl. Prismen aus konz. HCl. — Jodhydrat. Nadeln aus konz. HJ; ebenfalls sl. in W. — Nitrat. Kugelige Aggregate aus starker HNO_3 . — Pt-Salz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelbe, rechteckige Tafeln. — KOH und NaOH fallen feinkristallin., in W. ll. Ndd. — Beim Erhitzen mit 1½ Tln. *Harnstoff* auf 185° geht das 4,5-Diaminopyrimidin unter NH_3 -Entw. in *8-Ocypurin*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{ON}_4$, über; Nadeln aus A.; F. ca. 312° [E. FISCHER, L. ACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2213; C. 97. II. 1002: 319° (korr.)]. — Mit *Thiocarbamid* entsteht bei 220° analog das *8-Merkaptopurin*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$; lanzettförmige Nadeln aus A.; färbt sich bei 268° braun u. zers. sich dann unter Entw. nach verbranntem Kautschuk riechender Dämpfe; zl. in h. A.; wl. in Ä., W.; die letztere Lsg. reagiert schwach sauer und gibt mit HgCl_2 eine amorphe, mit AgNO_3 eine kristallin. Fällung. In Ätzalkalien, auch NH_3 , ist das Merkaptan ll.; von HCl wird es schwieriger aufgenommen; HAuCl_4 fällt aus der Lsg. gelbbraune Flocken. — Bei kurzem Erhitzen mit 2 Tln. *Benzil* auf 175° liefert das 4,5-Diaminopyrimidin ein *Azin*

$C_{18}H_{12}N_4$ (VIII). Hellgelbe, schmale Tafeln; schm. nach vorangehender Grünfärbung bei $170,5^\circ$ zu einer dunklen Fl., aus der bei weiterem Erhitzen rotgoldene Teilchen heraussublimieren; ll. in A., Bzl.; wl. in Ä.; unl. in W., KOH; die alkoh. Lsg. erscheint im auffallenden Licht karminrot, im durchfallenden olivgrün; beim Zerreiben werden die Kristalle stark elektrisch.

Erhitzt man das 2,4-Dichlor-5-nitropyrimidin mit alkoh. NH_3 2 Stdn. im Rohr auf 100° , so wird auch das Halogenatom in Stellung 2 ersetzt, und es resultiert 2,4-Diamino-5-nitropyrimidin, $(NH_2)_2C_4HN_2(NO_2)$, zu 82–86% der Theorie. Rhombische Säulen aus 1500 Tln. sd. W.; schm. bei 260° noch nicht, sublimiert bei stärkerem Erhitzen unter mäßiger Zers. mit citronengelber Farbe; zl. in A., Ä., Eg.; ll. in verd. HCl und H_2SO_4 , schwerer in HNO_3 ; die wss. Lsg. reagiert neutral u. reduziert FEHLINGSche Fl. nicht. — Chlorhydrat. Im h. W. l. Nadelknollen. — Pt-Salz. Derbe, gelbrote Kristalle. — Au-Salz. Gelbe, ll. Blättchen. — Sulfat. Schief abgeschnittene Stäbchen; F. 201° . — Nitrat. Kristalldrüsen; zers. sich gegen 213° . — Pikrat. Schmale, schief abgeschnittene Blättchen, die sich bei 260° noch nicht verändern. — Von $SnCl_2 + HCl$ wird das Diaminonitroderivat zum 2,4,5-Triaminopyrimidin, $C_4HN_2(NH_2)_3$, reduziert, welches aus der konz. Lsg. des Chlorhydrats durch 33%ig. KOH in Nadelchen gefällt wird. Es sintert bei 176° und schm. bei 179° , während der F. des isomeren 2,4,6-Triaminopyrimidins aus Barbitursäure (GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3364; C. 1901. II. 1172) bei 245 bis 246° liegt. Die neue Base ist in W. mit stark alkal. Rk. all.; die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Fl. unter Ausfällung eines schwarzen Pulvers und scheidet auch aus $HAuCl_4$ das Metall ab; Aceton und A. lösen unter Rotfärbung; in Chlf., Ä. und PAe. ist das Triamin fast unl.; aus der Lsg. in verd. SS. fallen alsbald die wl. Salze aus. — Chlorhydrat. Rhombische Blättchen; l. in W. u. konz. HCl. — Pt-Salz. Gelbe Prismen. — Sulfat. Spiessige Nadeln. — Nitrat. Kurze Stäbchen. — Pikrat, $C_4H_7N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Metallisch glänzende, abgeschrägte Prismen aus viel W.; zers. sich bei 264° . — Beim Eindampfen mit verd. HNO_3 liefert die Base einen karminroten, sich mit NH_3 purpurn färbenden Rückstand (Murexid); auch an der Luft färbt sie sich lebhaft rot. — Das bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit wasserfreier Ameisensäure entstehende Formylderivat (IX.) muß die CHO-NH-Gruppe in Stellung 5 enthalten, denn es ist in W. mit alkal. Rk. l. und vermag durch H_2O -Abspaltung sich zu einem Purinderivat zu kondensieren. Aus der wss. Lsg. des Formiats wird das Formylderivat durch NH_3 kristallinisch gefällt; es schm. bei 224° , um unter H_2O -Abspaltung rasch wieder zu erstarren; wl. in h. A., ll. in verd. HCl. Letztere Lsg. scheidet alsbald das Chlorhydrat in haarfeinen Nadeln ab, gibt mit H_2PtCl_6 gelbe Kristalldrüsen, mit $HAuCl_4$ einen undeutlich kristallin. Nd. und mit Na-Pikrat gelbe, gezähnte Stäbchen. — Beim Erwärmen von IX. auf 300° , Evakuieren nach beendigter Wasserdampfentw. und Erhitzen über freier Flamme erhält man das 2-Aminopurin (Isoadenin; X.) in radial gelagerten, spiessigen Nadeln,



die sich im Gegensatz zum Adenin (6-Aminopurin) mit Zink + HCl nicht purpurrot färben. Das Isoadenin ist mit der Verb. identisch, die TAFEL und B. ACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1177; C. 1901. I. 1285) durch elektrolytische Reduktion von Guanin (2-Amino-6-oxypurin) zu Desoxyguanin (2-Amino-1,6-dihydropurin) und nachfolgende Oxydation mit Brom gewonnen haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 250–65. 27/1. 1906. [23/10.* 1905.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Toluol. Vf. hat die Einw. von Br auf Toluol so gelenkt, daß im wesentlichen nur o- und p-Bromtoluol, sowie Benzylbromid entstanden, indem er stets 3 ccm Br auf 50 ccm Toluol wirken liefs, u. hat dann den Einfluß von Temperatur, einigen Bromüberträgern und Licht zu ermitteln gesucht. Im Folgenden sind einige Versuchsreihen wiedergegeben, in denen die Prozentzahlen jeweils der Reihe nach die im Reaktionsprod. aufgefundenen Mengen o- und p-Bromtoluol und Benzylbromid ausdrücken, die in der Rk. verwendete Menge Katalysator aber in Mol. per Mol. Br₂ angegeben sind: Ohne Überträger im Dunkeln bei 25° 35,5%, 53,9%, 10,6%, bei 50° 23,5%, 32,8%, 43,7%, bei 75° 6,2%, 7,5%, 86,3%, im Dunkeln bei 50° mit 0 SbBr₃ 23,5%, 32,8%, 43,7%, mit 0,0017 SbBr₃ 22,4%, 33,4%, 44,2%, mit 0,0084 SbBr₃ 24,0%, 37,8%, 38,2%, mit 0,016 SbBr₃ 26,0%, 42,0%, 32,0%, mit 0,034 SbBr₃ 28,0%, 44,1%, 27,9%, mit 0,089 SbBr₃ 81,3% o- und p-Verb. 18,7%.

In den folgenden Zahlenreihen bedeutet die erste Prozentzahl jeweils die Menge Benzylbromid im Reaktionsprod., während die beiden anderen %-Zahlen das Verhältnis der o- u. p-Verb. zueinander ausdrücken: Im Dunkeln bei 50° mit 0 AlBr₃ 43,7%, 41,8 und 58,2%, mit 0,002 AlBr₃ 43,1%, 43,9 und 56,1%, mit 0,004 AlBr₃ 0,5(?)%, 44,6 u. 55,4%, mit 0,006 AlBr₃ 0%, 44,3 u. 55,7%, mit 0,017 AlBr₃ 0%, 49,2 und 50,8%. Im Dunkeln bei 50° mit 0 FeBr₃ 43,7%, 41,8 und 58,2%, mit 0,0007 FeBr₃ 40,8%, 36,9 und 63,1%, mit 0,001 FeBr₃ 7,8% C₆H₅CH₂Br, mit 0,002 FeBr₃ 0%, 36,0 und 64,0%, mit 0,006 FeBr₃ 0%, 37,9 und 62,1%, mit 0,01 FeBr₃ 0%, 37,0 und 63,0%.

Aus diesen Verss. geht hervor, daß unter 17° kein Benzylbromid entsteht, während es über 83° ausschliesslich gebildet wird. SbBr₃ befördert, wenn auch in verhältnismässig geringem Mafse, den Eintritt von Br in den Kern und verschiebt zugleich das Verhältnis der o- und p-Verb. etwas zu Gunsten der letzteren. Der Einfluß von AlBr₃ ist sehr grofs. Schon 5 mg Al auf 3 ccm Br₂ verhindert die B. von C₆H₅CH₂Br völlig, während sich mit zunehmendem AlBr₃-Zusatz zugleich auch die Menge der o-Verb. gegenüber der p-Verb. vermehrt. Dagegen ist es um so bemerkenswerter, das die Hälfte des hier so stark wirkenden AlBr₃, 0,002 Mol. auf 1 Mol. Br₂, nahezu ohne Einfluß auf die Rk. ist. Ganz dieselben Verhältnisse wurden bei FeBr₃ gefunden, das nur noch etwas stärker als AlBr₃ wirkt. Dieselben Resultate wie mit Al wurden auch mit Aluminiumquecksilber erhalten. Zufügung von 0,02 Mol. PBr₅ auf 1 Mol. Br₂ lieferte bei 50° ein Bromierungsprod. mit 10% Benzylbromid mehr als ohne Überträger, auf das Verhältnis zwischen o- und p-Verb. war es ohne Wrkg.

Unter dem Einfluß des zerstreuten Tageslichtes verläuft die Bromierung in allen Fällen viel schneller. Die Rk., die bei 25° im Dunkeln nach einer Woche noch nicht beendet war, vollzog sich bei Belichtung in 10 Min. Es schien nur Benzylbromid gebildet worden zu sein, wenn auch, nach seinem D. und E. zu schliessen, durch einen höher bromierten Körper etwas verunreinigt. Aus Verss. schliesst Vf., das es bei Eintropfen von Brom in die 8-fache Menge Toluol bei 80° vollkommen rein erhalten wird. Mit 0,5 g Al auf 3 ccm Br₂ bei 25° unter der Einw. von zerstreutem Sonnenlicht verlief die Bromierung äufserst heftig. Es entstand kein Benzylbromid, wohl aber aufer den Monosubstitutionsprodd. noch andere mit 2 u. mehr Br. (Chemisch Weekblad 3. 15—21. 13/1. 1906. [15/12. 23/12.* 1905.] Groningen.)

LEIMBACH.

C. Willgerodt und Max Simonis, *Zur Kenntnis orthosubstituierter Jodverbindungen mit ein- und mehrwertigem Jod.* A. Abkömmlinge des m-Nitro-p-jodtoluols mit mehrwertigem Jod. Beim Einleiten von Cl in die gekühlte Chlf.-Lsg. des m-Nitro-p-jodtoluols (LIEBIGS Ann. 158. 344) scheidet sich auf Zusatz von Lg. das m-Nitro-p-tolylijodidchlorid, C₆H₃(CH₃)(NO₂)-JCl₂, in gelben, glän-

zenden Tafeln aus; Zersetzungspunkt 71°. — Durch 6-stgd. Einw. von NaOH auf das Jodidchlorid wird das *m*-Nitro-*p*-jodosotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot JO$, als intensiv rot gefärbtes, sehr beständiges Pulver erhalten, das bei 129° verpufft. — *Acetat*, $C_{11}H_{12}O_6NJ$. Hellgelbe, feine Nadeln; explodiert gegen 200°; geht beim Übergießen mit A. oder Ä. in die Jodosoverb. über; erweicht in feuchtem Zustande bei 80° u. beginnt sich zu zers. — Basisches Sulfat, $C_{14}H_{14}O_{10}N_2SJ_2$. Blafgelbe, kristallinische Krusten, zers. sich bei 91°. — Basisches Nitrat, $C_7H_7O_6N_3J$. Schm. bei 132° unter Aufschäumen. — Basisches jodsaures Salz, $C_7H_7O_6NJ_2$. Gelbe Kristallkrusten, beginnt bei 80° sich zu zers., zerfällt bei 130° vollständig. — Basisches Chromat, $C_{14}H_{14}O_{10}N_2J_2Cr$. Orange gelbe Kristalle, Explosionspunkt 94°, zersetzen sich beim Liegen. — Ameisensaures Salz, $C_6H_5O_6NJ$. Orangefarbenes Pulver, verpufft bei 72°. — Durch Verreiben des Jodidchlorids mit NaOH u. NaClO-Lsg. entsteht das *m*-Nitro-*p*-jodotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot JO_2$. Lange Nadeln aus W. oder Eg., die bei 196,5° unter heftigem Knall explodieren. — Äquimolekulare Mengen von *p*-Jodo- und *p*-Jodoso-*m*-nitrotoluol geben mit frisch gefällttem Ag_2O u. W. die stark alkal. Lsg. des *Di*-*m*-nitro-*p*-tolyljodiniumhydroxyds, $[C_6H_3(CH_3)(NO_2)]_2J \cdot OH$. — Jodid, $C_{14}H_{12}O_4N_2J_2$. Feine Nadeln aus h. W., zers. sich bei 51°. — Aus Jodobenzol, *m*-Nitro-*p*-jodosotoluol, Ag_2O und W. wird die stark alkal. Lsg. des *Phenyl*-*m*-nitro-*p*-tolyljodiniumhydroxyds, $[C_6H_3(CH_3)(NO_2)]J(C_6H_5) \cdot OH$, erhalten.

Die B. von Verbb. mehrwertigen Jods wird beim *p*-Jod-*m*-nitrotoluol durch die zum J o-ständige NO_2 -Gruppe nicht beeinträchtigt.

B. *m*-Amino-*p*-jodtoluol u. Derivate desselben. Man kocht die alkoh. Lsg. von 25 g *m*-Nitrojodtoluol 6—8 Stdn. mit dem aus 220 g $FeSO_4$, 750 ccm W. und überschüssigem NH_3 erhaltenen Eisenoxydulhydrat u. entzieht dem nach dem Verjagen des A. zurückbleibenden Schlamm durch wiederholtes Ausziehen mit A. das *m*-Amino-*p*-jodtoluol, $C_6H_3(CH_3)(NH_2) \cdot J$. Fast farblose, bei 78° schm. Kristalle aus verd. A., ist sehr empfindlich gegen Luft und Licht; zers. sich bei der Einw. von Wasserdampf größtenteils; verharzt mit H_2SO_4 . — $C_7H_8NJ \cdot HCl$. Blafgelbe Nadelbüschel aus A. oder verd. HCl, bräunt sich beim Erhitzen und zers. sich zwischen 90° und 150°. — $C_7H_8NJ \cdot HNO_3$. Rötliche Nadeln. — $(C_7H_8NJ)_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln. — Oxalat, $(C_7H_8NJ)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Flache Nadeln aus A., F. 113°; wird beim Waschen mit Ä. nicht verändert u. beim Erwärmen mit W. hydrolytisch gespalten. — *Acetylverb.*, $C_6H_3J(CH_3) \cdot NH \cdot COCH_3$. Feine, schwer verseifbare Nadeln vom F. 145—146°. — *Formylverb.*, $C_7H_8J \cdot NH \cdot CHO$. Kristalle von der Form und dem Aussehen der Acetylverb., F. 129°. — Bei der Einw. von Cl auf die Chlf.-Lsg. der Base wurden feine, gelbe Nadeln erhalten, die aus KJ Jod freimachen und an der Luft ihr Cl abgeben. Ihre Konstitution konnte infolge ihrer Unbeständigkeit nicht festgestellt werden. — Aus dem *m*-Acetylamino-*p*-jodtoluol entsteht in Chlf. durch Cl infolge Substitution das *Chlor*-*p*-jod-*m*-acetylamintoluol, $C_6H_3ClJ(CH_3) \cdot NH \cdot COCH_3$; fächerförmig zusammengewachsene Nadeln aus Bzl. oder Eg., F. 196,5°. — Bei länger fortgesetzter Chlorierung des Jodacetylamintoluols, sowie der des Chlorjodacetylamintoluols bildet sich das jod unbeständige *Chlor*-*m*-acetylamino-*p*-tolyljodidchlorid, $C_6H_5ONCl \cdot JCl_2$, welches beim Erwärmen das addierte Chlor verliert u. das Jodid regeneriert. — Das Chlortoluol entsteht auch beim Hinzufügen von Chlorkalklsg. u. Essigsäure zu der Benzollsg. des *p*-Jod-*m*-acetylamintoluols. — Das durch Verseifen der Acetylverb. erhaltene *Chlor*-*p*-jod-*m*-toluidin, $C_6H_3ClJ(CH_3) \cdot NH_2$, kristallisiert aus verd. A. in dünnen, bei 65° schm. Platten. — Oxalat. Tafeln aus A., F. 165°. — Durch Überführung des Chlorjodtoluidins in *Dichlor*-*p*-jodtoluol und Oxydation des letzteren mittels Permanganat und HNO_3 wird die *Dichlorjodbenzoesäure* gewonnen; aus dieser entsteht beim Erhitzen ein bei 20° schm. *Dichlorjodbenzol*, welches dieselben Eigenschaften wie das von WILLGERODT und LANDENBERGER (J. f. pr. Chem. [2] 71. 541; C. 1905. II. 315) dargestellte, bei 21° schm. *p*-Dichlor-

jodbenzol zeigt. Hiernach ist die Parastellung des Cl zu der Acetylaminogruppe des p-Jod-m-acetylaminochlortoluols sehr wahrscheinlich (vgl. dazu CLAUS, LIEBIGS Ann. 274. 286; FREYSS, Chem. Gesellsch. zu Mühlhausen, Sitzung Dez. 1903).

C. m,p-Dijodtoluol und Derivate desselben. Das m,p-Dijodtoluol, $C_6H_3J_2 \cdot CH_3$, wird durch Diazotierung der salzsauren Lsg. des p-Jod-m-aminotoluols und Umsetzung der Diazoverb. mit KJ erhalten. Flache Nadeln aus A., F. 117,5°, färbt sich leicht gelblich, verharzt teilweise beim Umkristallisieren. — Beim Chlorieren der Chlf.- oder Eg.-Lsg. bildet sich stets nur das sehr unbeständige *Monojodidchlorid*, $C_6H_3J(CH_3) \cdot JCl_2$. Die im Vergleiche zum p- u. m-Dijodbenzol (WILLGERODT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1793; C. 94. II. 237; WILLGERODT u. DESAGA, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1301; C. 1904. I. 1339) geringe Reaktionsfähigkeit der o-Verb. dürfte auf „sterische Hinderung“ zurückzuführen sein. — Jodo- u. Jodosoverbb. sind aus dem Monojodidchlorid nicht erhalten worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 269—80. 27/1. [11/1.] Freiburg i. B.) SCHMIDT.

E. Noelting und E. O. Sommerhoff, *Über Molekularverbindungen von Nitro-körpern mit Aminen. Trinitrobenzol und Trinitrotoluol* (vgl. HEPP, LIEBIGS Ann. 215. 367; VAN ROMBURGH, Rec. trav. chim. Pays.-Bas 6. 366; SUDBOROUGH, J. Chem. Soc. London 79. 522; C. 1901. I. 1009; SACHS u. STEINERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1745; C. 1904. I. 1598) geben mit Homologen und Substitutionsprodd. des Anilins, mit Diaminen und Chinolinbasen in alkoh. Lsg., sowie beim Mischen der Acetonlsg. des Nitrokörpers mit der alkoh. Lsg. der Base oder auch ohne Lösungsmittel Doppelverb. (s. Tabellen). *Trinitro-m-xylol*, *Trinitromesitylen* und *Trinitrobutylxylol* wirken auf Amine nicht ein. Die Verb. mit Chinolin ist farblos, die mit Tetrahydrochinolin u. Aminotoluchinolin dagegen intensiv gefärbt.

Verbb. von 1 Mol. Trinitrobenzol mit 1 Mol. Amin.			Verbb. von 2 Mol. Trinitrobenzol mit 1 Mol. Amin.		
	Farbe der Kristalle	F.		Farbe der Kristalle	F.
o-Toluidin . . .	rot	125—127°	Diphenylamin . .	schwarz	109—110°
m-Toluidin . . .	rot	93°	p-Ditolylamin . .	schwarz	—
p-Toluidin . . .	rot	Zers.	Chinolin	weifs	Zers.
1,2,3 o-Xylidin . .	rot	125—128°	1,2-Xylochinolin .	weifs	113°
1,3,4-m-Xylidin . .	braunrot	96—98°			
1,3,2-m-Xylidin . .	rot	118—120°			
1,4,2-p-Xylidin . .	rot	100—101°			
Mesidin	braunrot	120—122°			
Pseudomesidin . .	braunrot	108—110°			
Tert. Butylxylidin .	braun	120—122°			
Benzidin	schwarz	—			
Tolidin	schwarz	178°			
Dimethyl-p-toluidin	schwarz	124°			
o-Phenylendiamin .	braun	175°			
m-Phenylendiamin .	braun	—			
p-Phenylendiamin .	schwarz-	—			
	braun	—			
m-Toluyldiamin . .	braun	—			
1,3,4,6-Xylylendi-	schwarz-	—			
amin	braun	—			
4-Amino-1-tolu-					
chinolin	schwarz	—			
Tetrahydrochinolin	rot	—			

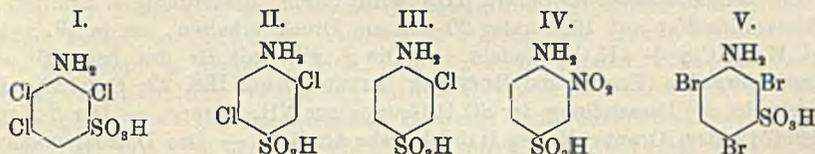
Verbb. von 1 Mol. Trinitrotoluol mit 1 Mol. Amin.		
	Farbe der Kristalle	F.
o-Toluidin	rot	53—55°
m-Toluidin	rot	62—63°
p-Toluidin	—	—
1,3,4-m-Xylidin . .	rot	43—45°
Pseudocumidin . .	braun	—
Dimethyl-p-toluidin	blau-	—
	schwarz	—

Trinitrobenzoesäure und *Cumidin* geben in alkoh. Lsg. im Verhältnis 1 : 1 ge-

mischt ein farbloses Salz, das beim Erhitzen unter CO_2 -Abspaltung in die rote Molekularverb. des Trinitrobenzols (s. o.) übergeht. Beim Erhitzen der methylalkoh. Lsg. der Komponenten entsteht eine braune, bei $140\text{--}143^\circ$ schm. Doppelverb., die gegen HCl beständig ist u. sich darin mit roter Farbe löst. — Nitrobenzol, p-Nitrotoluen, m-Dinitrobenzol scheinen mit Anilin sehr labile Verb. zu geben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 76—79. 27/1. 1906. [22/12. 1905.] Mülhausen i. E. Chemieschule.)

SCHMIDT.

E. Noeltig u. M. Battagay, *Über den Ersatz von negativen Gruppen durch Hydroxylgruppen in orthosubstituierten Diazoniumsalzen*. In chlorierten, nitrierten u. sulfonierten Diazoniumverb. kann der Substituent bei gewöhnlicher Temperatur durch OH unter B. von Diazophenolen ersetzt werden, wenn weitere elektronegative Atome oder Atomgruppen im Molekül vorhanden sind. Der Ersatz findet meist durch NaHCO_3 oder Acetat, seltener in saurer Lsg. statt. Da die Rk. infolge der Chromierbarkeit der Farbstoffe aus Diazophenolen technisches Interesse besitzt, haben die Vff. sie bei der *Trichloranilinsulfosäure* (I.) untersucht. Bei der *Dichlor*-(II.) u. *Chloranilinsulfosäure* (III.) werden nur ca. 40%, bezw. 25% Cl ausgeschieden; bei der *o-Nitroanilinsulfosäure* (IV.) und der *Tribromanilinsulfosäure* (V.) scheint die



Rk. glatt zu verlaufen. — Die *Trichloranilinsulfosäure* (I.) (DRP. 139 327; C. 1903. I. 747) bildet in h. W. ll., in k. W. wl. Nadeln. — $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$; in h. W. sl. — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{NSO}_3)_2$. Kristallisiert aus viel W.; swl. — Die Lsg. von 7,5 g des Na-Salzes wird nach Zugabe von 7,5 g 36%lg. HCl mit einer Lsg. von 1,7 g NaNO_2 bei $20\text{--}25^\circ$ diazotiert; das *Trichlordiazoniumsulfosäureanhydrid*, $\text{C}_6\text{HO}_3\text{N}_2\text{Cl}_3\text{S}$, scheidet sich als feines Kristallpulver aus. Die wss. Lsg. gibt mit AgNO_3 keinen Nd. Es löst sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; verpufft beim Erhitzen, entwickelt beim Erwärmen der wss. oder alkoh. Lsg. N. — Seine Azofarbstoffe unterscheiden sich in der Nuance wenig von den aus m-Aminobenzolsulfosäure. — *Na-Salz der β -Naphtolverb.*, $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{SO}_3\text{Na})\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{OH}$. Orangefarbene Nadeln aus Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit karminroter Farbe; färbt Wolle orange. — Die Diazoverb. gibt mit HCl -saurem Cu_2Cl_2 die *Tetrachlorbenzolsulfosäure*, $\text{C}_6\text{HCl}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$; in W. ll. Nadeln. — $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{HO}_3\text{Cl}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$; in W. ll. Nadelbüschel. — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{HO}_3\text{Cl}_3\text{S})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, swl. — Aus dem Diazoniumanhydrid und einer Lsg. von 2 Mol. NaHCO_3 oder Acetat entsteht das *dichlordiazophenolsulfosaure Na*. Es wurde durch Überführung einerseits in *Trichlorphenolsulfosäure* mittels salzsaurem Cu_2Cl_2 , andererseits in den *β -Naphtolazofarbstoff* nachgewiesen. — *Trichlorphenolsulfosäure*, $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Feine Nadeln. — $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_3\text{S} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. In W. ll. Nadeln. — Ba-Salz, wl. — Das aus der Diazoverb. u. alkal. β -Naphtol erhaltene violette *Dinatriumsalz des Azofarbstoffs* geht mit verd. HCl in das *Mononatriumsalz*, $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{OH}$, über. Glänzende, braune Nadeln aus HCl -haltigem A., in W. und in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe l. Es gibt bei der Reduktion die *Dichloraminophenolsulfosäure*, $\text{C}_6\text{HCl}_2^{\text{a,b}}(\text{NH}_2)(\text{OH})^2\cdot\text{SO}_3\text{H}^2$ (JULIUS, Chem.-Ztg. **27**. 846). — Der Farbstoff färbt Wolle rot mit bräunlichem Stich, durch Alkalien wird die Nuance violettbraun, durch Nachbehandeln mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ entsteht ein alkaliechtes Violett, mit CuSO_4 nachbehandelt ein Karmoisinrot. Andere Azofarbstoffe vgl. DRP. 139 327 (s. oben).

Die aus *m*-Anilinsulfosäure u. einer Lsg. von Br in KBr oder Eg. dargestellte *Tribromanilinsulfosäure* (V., BERNDSEN, LIEBIGS Ann. 177. 86) gibt in gleicher Weise wie das Trichloriderivat ein *Diazoniumsulfosäureanhydrid*. — Der β -Naphthol-farbstoff, $C_6HBr_3(SO_3Na) \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, kristallisiert aus A. in feuerroten Nadelbüscheln; löst sich in konz. H_2SO_4 mit karminroter Farbe u. färbt Wolle orange. — Das aus der Diazoverb. und Bicarbonat erhaltene Phenolderivat gibt beim Kuppeln mit alkal. β -Naphthol das *Na-Salz des Farbstoffs* $C_6HBr_3^{2,4}(SO_3Na)^2(OH)^6N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Glänzende, braune Nadelchen, in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe l.; die violettrote, wss. Lsg. färbt sich mit Alkalien violett unter B. des Dinatriumsalzes. Die roten, alkaliunechten Färbungen auf Wolle werden durch Chromieren dunkelviolett und alkaliecht.

Das *Diazoanhydrid der 2,5-Dichloranilin-4-sulfosäure* (II., NOELTING u. KOPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3513; C. 1905. II. 1625), $C_6H_2Cl_2N_2SO_3$, bildet glänzende, ziemlich beständige Nadeln. — *Azofarbstoff mit β -Naphthol*, $C_6H_2Cl_2(SO_3Na) \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Rote Nadeln aus Eg. — Durch Einw. von $NaHCO_3$ auf das Diazoanhydrid und nachfolgendes Kuppeln mit β -Naphthol entsteht ein roter Farbstoff, der durch Chromieren dunkelviolett wird. Bei dieser Rk. wird die Diazoverb. anscheinend nur teilweise in das Phenol übergeführt, zum Teil anderwertig zersetzt.

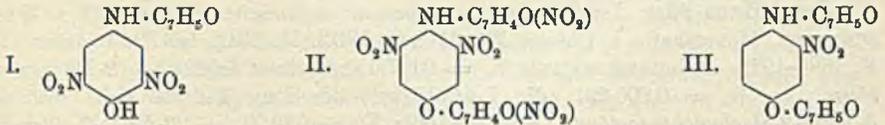
Die *o-Chloranilin-p-sulfosäure* (III.) wird durch mehrstündiges Erhitzen von *o*-Chloranilinsulfat auf 160° unter 20–30 mm Druck erhalten, ist in W. zwl. — $Na \cdot C_6H_4O_2NCIS + 4H_2O$. Nadeln. — Die S. gibt mit Br das bei 103° schm. *Dibromchloranilin* (FITZIG und BUCHNER, LIEBIGS Ann. 188. 22; F. 93,5 $^\circ$). Diese Rk. beweist die Parastellung der SO_3H -Gruppe zur NH_2 -Gruppe. — Der β -Naphthol-farbstoff ist dem Orange II des Handels sehr ähnlich. — Das Diazoniumanhydrid gibt nach dem Behandeln mit $NaHCO_3$ beim Kuppeln mit β -Naphthol einen Farbstoff, der nicht die Eigenschaften eines *o*-Aminophenolderivats zeigt. Durch $NaHCO_3$ wird das Halogen nur teilweise abgespalten.

Das *Diazoniumanhydrid der o-Nitranilinsulfosäure* (IV., NIETZKI und LERCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 3221) kuppelt glatt. — β -Naphthol-farbstoff, $C_6H_5(SO_3Na) \cdot (NO_2) \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH + H_2O$; rote Nadeln, färbt Wolle alkaliecht in röteren Tönen als Orange II. — Die aus dem Diazoanhydrid und $NaHCO_3$ -Lsg. erhaltene Lsg. des *diazophenolsulfosauren Salzes* gibt mit β -Naphthol einen Azofarbstoff. Aus seiner alkoh. Lsg. fällt HCl das *Mononatriumsalz*, $C_6H_5(OH)(SO_3Na) \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, in glänzenden, schwärzlichen Nadeln; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blauviolett; färbt auf Wolle ein lebhaftes, alkaliempfindliches Rot, das durch Chromieren in ein echtes Dunkelviolett übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 79–86. 27/1. 1906. [22/12. 1905.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) SCHMIDT.

James Emerson Reynolds, Untersuchungen über Siliciumverbindungen. IX. Teil. Bromierung des Silicophenylimids und -amids und Bildung einer Verbindung mit der Gruppe (Si.N). (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 232.) *Verb. Si(NC₆H₅)₂Br₂*. Aus 4 g Silicophenyldiimid in 50 ccm Bzl. mit 3,1 g Brom in Bzl. Hellgraues Pulver, unl. in Bzl. — *Verb. Si(NC₆H₅Br)(NHC₆H₅)₂ (Silicobromguanidin)*. Aus 39,6 g Silicotetraphenylamid in 250 ccm trockenem Bzl. mit 16 g Brom in 100 ccm Bzl. Dickes Öl, ll. in Bzl., wird durch Lg. gefällt. In A. und Ä. unter Zers. l. — *Verb. Si(NC₆H₅Br)₂*. Aus vorstehendem Silicobromguanidin (38,4 g) in 250 ccm Bzl. mit 16 g Brom in 100 ccm Bzl. Amorphe, braune M., wird bei 40° weich. Bei 100° bewegliche Fl. — *Verb. SiNC₆H₅Br₂*. Aus 39,6 g Silicotetraphenylamid in 200 ccm Bzl. mit 48 g Brom. (J. Chem. Soc. London 87. 1870–77. Dez. 1905. London. DAVY-FARADAY-Lab.) POSNER.

Frédéric Reverdin u. Ernest Delétra, Über die Nitrierung des Monobenzoyl-

und des Dibenzoyl-*p*-aminophenols. Bei der Nitrierung des *p*-Acetylaminophenols mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ entsteht eine acetylierte Isopikraminsäure (CASSELLA & Co., franz. Patent 339 142; REVERDIN u. DRESEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1593; C. 1905. I. 1600). Die Vff. haben jetzt unter den gleichen Bedingungen das *p*-Benzoylaminophenol (REVERDIN u. DRESEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4452; C. 1905. I. 80) nitriert, das nach den früheren Beobachtungen von HNO_3 (D. 1,50) allein bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt wird. — 20 g *p*-Benzoylaminophenol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, in 40 ccm konz. H_2SO_4 geben mit 15 ccm HNO_3 (D. 1,4) und 17 ccm konz. H_2SO_4 bei 7–12° das *Dinitro-p*-benzoylaminophenol (I.). Goldgelbe



Blättchen aus Aceton, F. 263°, l. in Aceton und Eg., wl. in A., Chlf., Bzl. und W., swl. in Ä., unl. in Lg. — Na-Salz. Feine, rote Nadeln oder rote Flitter mit grünen Reflexen. — Durch 2stünd. Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade wird das Phenol in Benzoesäure u. *Isopikraminsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_2\cdot\text{OH}^4$, gespalten, welche durch das l. c. beschriebene Oxytetranitrodiphenylamin vom F. 236° identifiziert wurde. — *Acetylverb.* Gelbbraune Nadeln oder braune Prismen, F. 180°, ll. in Essigsäure u. Aceton, l. in A. und W., wl. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in Lg. — Bei der Reduktion des Phenols mit Sn und HCl werden Benzoesäure u. *Triaminophenol* erhalten. — Das *Dinitroderivat* kann aus dem Benzoyl-*p*-aminophenol ferner durch HNO_3 (D. 1,50) bei –10 bis 0° oder durch HNO_3 (D. 1,34) bei 20–26° dargestellt werden.

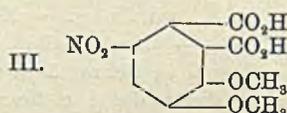
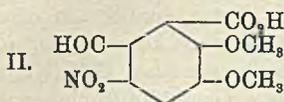
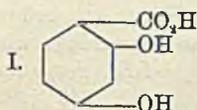
Bei der Nitrierung des Dibenzoyl-*p*-aminophenols durch HNO_3 wird nach früheren Unterss. (l. c.) je nach den Versuchsbedingungen ein Dinitrodibenzoyl-*p*-aminodinitrophenol (II., F. 229°) oder ein Dibenzoyl-*p*-aminonitrophenol (III., F. 147°) erhalten. Die im Vergleich zu den Nitrierungsprodd. des Benzoylaminophenols abweichende Orientierung der Nitrogruppen obiger Verb. veranlaßt die Vff., die Nitrierung des Dibenzoyl-*p*-aminophenols näher zu untersuchen. — Dieses Phenol gibt in konz. H_2SO_4 mit einem Gemisch von HNO_3 (D. 1,4) und konz. H_2SO_4 das oben beschriebene *Benzoyl-p*-aminodinitrophenol (I.), da die Dibenzoylverb. durch konz. H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung der am OH haftenden Benzoylgruppe verseift wird. — Die Nitrierungen wurden dann, um die Verseifung zu verhindern, oder Benzoyl durch Acetyl zu ersetzen, in Ggw. von Acetanhydrid und Eg. ausgeführt. — Aus der in Acetanhydrid suspendierten Dibenzoylverb. entsteht mit konz. H_2SO_4 und dem Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch bei 6–11° das *Dinitrodibenzoyl-p*-aminodinitrophenol (II.); mit Eg. bildet sich, auch beim Erwärmen bis auf 60°, das *Dibenzoyl-m*-nitroaminophenol (III.); gelbe, verfilzte Nadeln, F. 147°, wl. in Ä. und Lg.; wird zu *m*-Nitro-*p*-aminophenol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)\cdot\text{OH}$, F. 154°, verseift. — Die Orientierung der Nitrogruppe in die Stellungen 3 u. 5 ist vor allem durch die an OH gebundene Benzoylgruppe bedingt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 125–29. 27/1. 1906. [28/12. 1905.])

SCHMIDT.

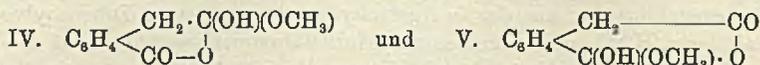
Frederick Daniel Chattaway, *Ein Beitrag zur Chemie des Benzoesäuresulfimids*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 345.) *o*-Benzoesäure-*N*-chlor-sulfimid, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NClS}$. In eine 5–6% ig. wss. Lsg. von höchstens 5 g Saccharinatrium wird unter guter Kühlung ein schneller Chlorstrom eingeleitet. Farblose, sechseckige Prismen aus Eg. oder Chlf., F. 152°. Zers. sich bei 260°. Schmeckt nicht süß, ll. in Alkalien, langsamer in Carbonaten unter B. eines Salzes der

o-Sulfochloraminobenzoessäure. Diese S. $C_7H_5O_4NClS$ wird am besten durch Lösen des Chlorsulfimids in 10%ig. Lsg. von KOH (2 Mol.) unter Kühlen und Ansäuern gewonnen. Farblose Rhomben aus Eg., F. 156—157° unter Zers. und Explosion, wl. in sd. Chlf. — *o*-Sulfodichloraminobenzoessäure, $C_7H_5O_4NCl_2S$. Die alkal. Lsg. der vorstehenden S. wird mit Chlor gesättigt und angesäuert. Schwach grünlichgelbe, vierseitige Platten aus Chlf., F. 146—148° unter Explosion. Beginnt bei 142° zu erweichen, zwl. in sd. Chlf., zwl. in W. Die Lsg. rötet Lakmus. (J. Chem. Soc. London 87. 1882—87. Dez. 1905. St. Bartholomew's Hospital and College.)
POSNER.

Josef Hans Süss, *Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren*. (Vgl. WEGSCHEIDER, Monatshefte f. Chemie 23. 317; C. 1902. II. 201.) *as*-Resorcyssäure (I), F. 188—192°; Affinitätskonstante $K. = 0,0496$ (berechnet 0,049). — 2-Nitroopianssäure (II.), $K. = 0,000291$, die Leitfähigkeit der Lsg. änderte sich rasch. — 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure, F. 159—160°; $K. = 0,0100$. — 3-Nitro-2-aldehydobenzoessäure, F. 156—157°; $K. = 0,000130$. — Nitrohempinsäure (III.), $K. = 2,1$;



berechnet 4,12; zeigt schon bei $v = 256$ beträchtlich zweibasische Dissociation. — Aminoterephtsäure (von CAHN-SPEYER), $K. = 0,0265$; nur wenig schwächer als Terephtsäure ($K. = 0,031$). — 3-Aminoterephtal-1-methylestersäure, F. 213°; $K. = 0,00552$. — *N*-Methylaminoterephtsäure, F. 277—279°; $K. = 0,030$. — Acetaminoterephtsäure, F. 355°; $K. = 0,098$ (vielleicht etwas zu hoch infolge zweibasischer Dissociation). — 3-Acetaminoterephtal-1-methylestersäure, F. 163°; $K. = 0,07$ (?). — Acetylmethylaminoterephtsäure, $C_6H_3(CO_2H)N(CH_3)COCH_3$, F. 255°; $K. < 0,126$; das CH_3 am N hat negativierend gewirkt. — Homophtsäure, $K. = 0,0190$, unterer Grenzwert berechnet zu 0,00176. — Homophtal-*a*-methylestersäure, $C_6H_4(CO_2CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; F. 143—145°; $K. = 0,00434$. — Homophtal-*b*-methylestersäure, $C_6H_4(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$; F. 96—98°; $K. = 0,00764$. — Homophtal-*a*-äthylestersäure, F. 111—113°; $K. = 0,0046$. — Homophtal-*b*-äthylestersäure, F. 107°; $K. = 0,00708$; die Konstante der Homophtsäure ist normal, die der Methyl- und Äthylestersäuren sind zu klein; das Verhältnis der Konstanten der isomeren Estersäuren und der Konstante der S. ist zu klein; daher wird man die B. von Dioxylaktonäthern (IV. und V.) annehmen. Infolge der Abhängigkeit dieser Umlagerung vom Alkyl hat



hier, abweichend von der Norm, die α -Äthylestersäure eine höhere Konstante als die entsprechende Methylestersäure (R. WEGSCHEIDER; vergl. auch Monatshefte f. Chemie 23. 346; C. 1902. II. 201). — Benzol-1-carbonsäureamid-2-methylcarbonsäure, $C_6H_4(CONH_2)(CH_2 \cdot CO_2H)$, $K. = 0,0050$. — Phenylacetamid-*o*-carbonsäure, $C_6H_4(CH_2CO \cdot NH_2)(CO_2H)$, $K. = 0,0089$. — Phtalonsäure, $K. = 2,1$ (?); die Konstante fällt mit der Verdünnung, wahrscheinlich durch Zers. im Widerstandsfäß. Die Stärke dieser S. und der Brenztraubensäure muß eine Besonderheit der Atomgruppierung $\equiv C \cdot CO \cdot CO_2H$ sein. — Phtalonmethylestersäure, $C_6H_4(CO \cdot CO_2CH_3)CO_2H$; dargestellt durch Halbverseifung des Neutralesters oder durch Veresterung der S.; beide Präparate sind wohl identisch; die starke Abweichung von Phtalonsäure in der Affinitätskonstante liegt in der Veresterung der Gruppe $\equiv CO \cdot CO_2H$. — Phenylitakonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; $K. = 0,0137$. — Phenylbernsteinsäure,

K. = 0,0164. — *Phenylbernstein-b-methylestersäure*, K. = 0,0115—0,0108. (Monatshefte f. Chemie 26. 1331—42. 28/11. [13/7.*] 1905. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)

BLOCH.

Georges Darzens, *Glycidkondensation der Aldehyde mit α -Chlorpropionsäureester*. Die Kondensation der Chloressigsäurehomologen mit Aldehyden ist weit weniger allgemein, als diejenige mit Ketonen (S. 22). Immerhin ließen sich aus Acet-, Propyl- und Isovaleraldehyd einerseits und α -Chlorpropionsäureester andererseits die α,β -disubstituierten Glycidester $R \cdot \overline{CH \cdot O \cdot C(CH_2) \cdot COOC_2H_5}$ in einer Ausbeute von 20—30% erhalten. Die beim Verseifen der Ester entstehenden, ziemlich beständigen SS. zers. sich in der Hitze nicht glatt. Trioxymethylen kondensiert sich ebenfalls und liefert dabei den α -Methylglycidester von MELKOW. — Im Gegensatz zu den aliphatischen Aldehyden liefern die aromatischen Aldehyde sehr gute Ausbeuten und die entsprechenden Glycidsäuren, zers. sich glatt in CO_2 und das Keton $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

α -Methyl- β -phenylglycidester, Fl., Kp₁₈. 153—154°. Die freie S. liefert bei der Dest. im Vakuum *Methylbenzylketon*. — α -Methyl- β -anisylglycidester, Kp₃₀. 189—190°. Das Na-Salz der freien S. zers. sich beim Kochen seiner wss. Lsg. in $NaHCO_3$ und *Anisylaceton*. — α -Methyl- β -piperonylglycidester, Kp₂₅. 205—210°. Das Na-Salz der freien S. zers. sich in sd. wss. Lsg. in $NaHCO_3$ und *Piperonylaceton*. — α -Methyl- β -furfurylglycidester, Kp₃₀. 150—151°. Spaltet sich beim Kochen mit wss. Natronlauge in wenigen Minuten in $NaHCO_3$ und *Furfurylaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overline{C} : CH : CH : CH \cdot O$, farblose Fl. von rettigartigem Geruch, Kp. 179—180°, l. in verd. HCl (1 + 1); Semicarbazon, F. 173—174°; Oxim, Kp₂₅. 135 bis 140°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 214—15. [22/1.*].) DÜSTERBEHN.

Rud. Wegscheider, *Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren*. Die Störungen der einfachen stöchiometrischen Gesetzmäßigkeiten der Affinitätskonstanten, die bei den Aminosäuren verwertet werden müssen, sind durchaus analog den Störungen, die Vf. bei den o-Phtalsäuren aufgefunden hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1541; C. 1903. II. 112).

1. Für die aromatischen *Acetaminosäuren* besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß bei ihnen innere Salzbildung und Hydratisierung nicht erheblich sind, u. daß die benutzten Faktoren wirklich der Acetaminogruppe zukommen. — 2. Bei den α -Anilidosäuren kann man annehmen, daß die wahre Konstante der „sauren“ Dissociation von der nach OSTWALD berechneten nicht allzusehr abweicht. Untersucht wurden in dieser Richtung Anilido-, o- und p-Toluidinessigsäure, -Propionsäure, -Buttersäure, Anilido- und p-Toluidinisobuttersäure. Die β -Anilidosäuren sind recht schwache SS., und es ist natürlich, daß bei ihnen die „basische“ Dissociation nicht zu vernachlässigen ist, und daß daher die OSTWALDschen Affinitätskonstanten keine einfachen Beziehungen zeigen, bezw. keine konstanten Faktoren ergeben. Untersucht sind β -Anilido- und β -p-Toluidinpropion- und -isobuttersäure. — 3. Fette α -Acetanilidosäuren, von denen Essigsäure, Propionsäure und Buttersäuren mit den Substituenten $(C_6H_5)(CH_3CO)N-$, $(o-CH_3 \cdot C_6H_4)(CH_3CO)N-$ und $(p-CH_3 \cdot C_6H_4)(CH_3CO)N-$, und Aceto-p-toluidinisobuttersäure untersucht sind, zeigen die OSTWALDsche Faktorenbeziehung viel weniger genau, als die Anilidosäuren, obwohl sie viel stärkere SS. sind und das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz gut befolgen. Diese Abweichungen vom Faktorengesetz können u. a. so gedeutet werden, daß die Acetanilidosäuren weniger inneres Salz bilden, als die höheren Acetanilidofettsäuren. — 4. Bei aromatischen Aminosäuren, wie den Aminobenzoensäuren, fällt der geringe Einfluß der Stellung auf den Faktor der NH_2 -Gruppe auf, der außerdem durch Salzbildung und innere Hydratation beeinflusst sein kann. Wiegt der Einfluß der Salzbildung vor, so sind die Faktoren jedenfalls zu klein.

Bisweilen erscheint die Aminogruppe als negativierender Substituent. Es ist vorerst aussichtslos, Affinitätskonstanten von Aminosäuren, die am Stickstoff keinen negativierenden Substituenten haben, mit Hilfe von Faktoren vorher zu berechnen. Eher wird es nach Vermehrung des Beobachtungsmaterials möglich sein, Schlüsse auf die Konstitution der Aminosäuren in wss. Lsg. zu ziehen. (Monatshefte f. Chemie 26. 1265—76. Nov. [13/7.*] 1905. Wien. I. Chem. Lab. d. k. k. Univ.)

LEIMBACH.

E. Noelting u. C. Gachot, *Über die vic. Aminoisophtalsäure*. Unterss. über beizenziehende Azofarbstoffe aus Aminocarbonsäuren veranlassten die Vff., sich mit der *v. Aminoisophtalsäure* zu beschäftigen. — a) Darst. aus *v. m-Nitroxylol*. Durch Kochen des *v. Nitroxylols* mit der 6-fachen Menge HNO_3 (D. 1,40) entsteht neben viel *v. Dinitroxylol* und einem in NH_3 l. Körper, der sich leicht in einen Aldehyd überführen läßt, die *v. Nitrotoluylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2(\text{NO}_2))^2\cdot\text{COOH}^3$; F. 217,5 bis 218°; wl. in W., ll. in A.; wird durch Permanganat in alkal. Lsg. zu *Nitroisophtalsäure* oxydiert. — Diese S. wird besser durch Kochen von 10 g *v. Nitroxylol* mit Permanganatlg. (40 g in ca. 1 l W.) bei Ggw. von MgSO_4 erhalten und über den Methylester gereinigt. Die *v. Nitroisophtalsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{COOH})_2$, kristallisiert in Nadeln, bräunt sich bei 287°, ist bei 300° noch nicht völlig geschm., wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen; sl. in A. und Ä. — Ba. $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_6$. Sl. in W. — *Dimethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_6$. Glänzende Schuppen aus A., F. 129—130°; wird beim Umkristallisieren aus sd. W. teilweise verseift. — Die Reduktion der Nitrosäure mit Sn und konz. HCl gibt die *v. Aminoisophtalsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2$. Gelbe Blättchen aus A., schm. oberhalb 260°; ll. in A. u. Ä.; zw. in W. — Chlorhydrat. Nadeln, wl. in W., ll. in A., l. in Ä.; beim Liegen an der Luft oder im Exsikkator entweicht HCl unter B. der freien Aminosäure. — $\text{Cu}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_4$. Grüner, unl. Nd., der bei 119° unter Abgabe von W. u. Dunkelgrünfärbung in $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_7\text{Cu} + \text{CuO}$ übergeht. — b) Darst. aus Acetyl- *v. m-Xylidin*. Die Oxydation wird wie beim Nitroxylol ausgeführt. Aus der eingeengten Lsg. fällt durch HCl die *v. Acetaminoisophtalsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}\cdot\text{COCH}_3)(\text{COOH})_2$; lange Nadeln aus verd. A., sl. in A., wl. in W., wird beim Kochen mit konz. HCl verseift. — Cu -Salz, $\text{Cu}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}$. — Beim Diazotieren des Chlorhydrats der Aminosäure u. Kuppeln der Diazolsg. mit alkoh. Phenol bildet sich bei 60° ein *Azofarbstoff* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})_2\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. Er kristallisiert aus sd. W. in wasserhaltigen, roten, spiefsigen Nadeln oder in wasserfreien, gelben, glänzenden Schuppen. Aus der Lsg. der gelben Modifikation scheidet sich bei langsamem Erkalten die rote Form aus. Durch Behandeln der roten Form mit konz. HCl, Hinzufügen von W. und Erwärmen erhält man die gelbe. Beim Erhitzen der roten Modifikation mit konz. HCl entsteht ein gelber, unl. Körper, der sich nicht mehr in den roten überführen läßt. — Das *p-Kresolderivat* $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ wird in einer gelben oder roten Form erhalten, beide sind wasserfrei, ist in W. weniger l. als die Phenolverb. Beide Azokörper sind ll. in A. und Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 73—76. 27/1. 1906. [22/12. 1905.] Mülhausen i/E. Chemieschule.)

SCHMIDT.

E. Erlenmeyer jun., *Über räumlich isomere Zimtsäuren*. Nach früheren Beobachtungen des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3499; C. 1905. II. 1629) liefert die *synthetische Zimtsäure* mit *Brucin* in Bzl. quantitativ ein bei 92—93° schm. Salz der Zus. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\cdot\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$, in A. dagegen 3 Salze mit den FF. 135°, 113° und 107°. Wie sich jetzt herausgestellt hat, liegt in der bei 113° schm. Verb. das *halbbracemische Salz der synthetischen Zimtsäure mit Brucin* vor, dessen Abscheidung von einer bestimmten, tiefer liegenden Temperatur abhängig ist. Dieses Salz läßt sich meist unverändert aus A. umlösen u. so in großen meßbaren Kristallen gewinnen; einige Male jedoch fiel hierbei zunächst Salz vom F. 135° aus, dann

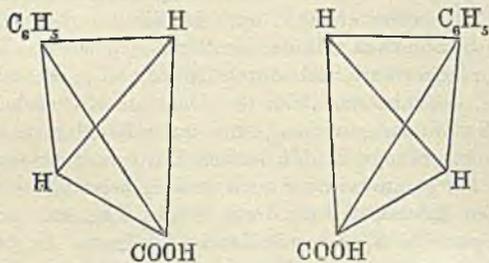
folgte eine grössere Fraktion unveränderten Materials vom F. 113° und schliesslich eine ersterem Salz entsprechende Menge vom F. 107°. In den Fällen, wo nur bei 113° schm. Salz zur Abscheidung gelangt war, erwies sich die Mutterlauge als dünnfl., während sie dickfl. u. klebrig erschien, wenn sich zuerst Salz vom F. 135° abgeschieden hatte. — Die aus dem bei 113° schm. Salz freigemachte S. war identisch mit synthetischer Zimtsäure u. gab mit Brucin in A. wieder alle 3 verschiedenen Alkaloidsalze. — Während das bei 135° schm. Salz in 1%ig. alkoh. Lsg. inaktiv ist, zeigt das Salz vom F. 113° unter gleichen Bedingungen ein $[\alpha]_D = -12,5^\circ$. — Das bei 135° schm. Brucinsalz entsteht, wie schon bekannt ist (S. 236), quantitativ aus der *Storaxzimtsäure*, die etwas höher (bei 134–135°) schm., als die synthetische S.; seine alkoh. Lsg. ist kaum klebrig. — Durch kristallographische Unters. hat ALLEN festgestellt, dass die Kristalle der Storaxzimtsäure mit denen der S. aus dem Brucinsalz vom F. 135° identisch sind. — Die Storax- und die synthetische Zimtsäure unterscheiden sich ferner (wie übrigens der KAHLBAUMSchen Fabrik schon bekannt war) sehr charakteristisch durch die Art ihrer Kristallisation aus Ä. oder A. Während die Storaxzimtsäure sich hierbei wie eine einheitliche Substanz verhält und leicht centimetergrosse, dicke Tafeln liefert, kriechen die Lsgg. der synthetischen S. an den Gefässwänden empor und setzen am Rande blumenkohlartige Krusten ab, während sich am Boden nur wenige dünne, zur Messung ungeeignete Blättchen vorfinden. Ausserdem ist die synthetische S. in absol. A. etwas leichter l., als die Storaxzimtsäure: 100 ccm Solvens enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 13,88, bezw. 12,72 g der beiden SS. — Hiernach erscheint es möglich, dass die synthetische Zimtsäure lediglich durch Kristallisation in die Komponenten zerlegbar sein wird. — Wie Vf. (S. 236) schon erwähnt hat, ist die aus Styracin durch Verseifen mit NaOH erhaltene S. identisch mit der synthetischen Verb. Er hat nunmehr beobachtet, dass die Storaxzimtsäure sich durch 10-stdg. Kochen mit starker NaOH zu der synthetischen S. racemisieren lässt. — Das bei 107° schm. Brucinsalz ist nur aus der synthetischen S. zu gewinnen, und zwar findet man es in einer dem bei 135° schm. Salz gleichen Menge in den letzten Mutterlaugen; verdunstet man diese, so hinterbleibt es als gummöse oder auch strahlig-kristallinische M.; aus A. + Ä. fällt es in melsbaren Kristallen aus, deren 1%ig. Lsg. ca. -8° dreht. Die aus diesen Kristallen dargestellte S. gab mit Brucin wiederum die bei 107° schm. Verb.; sie schm. etwas tiefer als die synthetische S. und scheint sich auch in der Löslichkeit sowohl von dieser, wie auch von der Storaxzimtsäure zu unterscheiden.

Wie schon eingangs erwähnt, liefert synthetische Zimtsäure mit Brucin in Benzol lediglich ein bei 92–93° schm. Salz; in dieses gehen sämtliche, bei der Trennung der Säure in Alkohol gewonnene Brucinsalze über, sobald man sie aus Benzol umlöst. Die Unterschiede der 3 Salze treten aber sofort wieder zutage, sobald man aus der bei 92–93° schmelzenden Verbindung das Kristallbenzol durch Erhitzen auf 70–80° verjagt. Hierbei schm. das aus der Brucinverb. vom F. 107° erhaltene Salz zu einem Glas zusammen, das nach dem Erstarren wiederum den F. 107° zeigt; das bei 92–93° schm. Salz aus der Brucinverb. vom F. 135° verwittert nur, ohne zu schm., und erhöht hierbei seinen F. von neuem auf 135°; das Salz aus der Brucinverb. vom F. 113° bleibt grösstenteils fest und schm. dann erst bei 113°. — Der Gewichtsverlust entsprach bei allen 3 verschiedenen Proben des bei 92–93° schm. Brucinsalzes genau 1 Mol. C_6H_6 . — Auch bei den beiden *Brucinsalzen aus der Allozimtsäure* lassen sich die früher festgestellten Verschiedenheiten durch Umkristallisieren beseitigen; wendet man hierfür Wasser an, so erhält man völlig identische, wasserhaltige Tafeln.

Eine Spaltung der synthetischen Zimtsäure mit *d*- und *l*-Isodiphenyloxäthylamin,

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, gelingt in A.; hierbei erhält man in beiden Fällen in Nadeln kristallisierende, A.-haltige Salze, die rasch verwittern und deshalb einen stark wechselnden F. zeigen. Durch wiederholtes Umlösen aus A. ergaben sich aber schliesslich 2 gut definierte Verbb.: Die schwerer l. Fraktion aus der *l*-Base schm. (nach dem Trocknen) bei $136-137^\circ$ und zeigte ein $[\alpha]_D = -63,5^\circ$, während die leichter l. Anteile bei 128° schm. und ein $[\alpha]_D = -46,5^\circ$ besaßen. — In derselben Weise wurden aus der *d*-Base 2 Salze von entsprechenden Eigenschaften erzielt. — Da nun die Storaxzimtsäure eine Komponente der synthetischen S. ist, so mußte es — falls nicht die B. eines halbracemischen Salzes die Trennung verhinderte — mit ihrer Hilfe gelingen, die *racemische* Isodiphenyloxäthylaminbase in die optischen Komponenten zu zerlegen. Die folgenden Vorversuche lassen ein günstiges Ergebnis erwarten: Aus der Storaxzimtsäure bildete sich in A. mit der *l*-Base ein einheitliches Salz, das lufttrocken bei $75-80^\circ$ schm., hierbei 2 Mol. A. abgab u. dann erst bei 128° fl. wurde; sein $[\alpha]_D = -44,4^\circ$ war nur wenig kleiner als zu erwarten war ($+46^\circ$). Die *d*-Base lieferte quantitativ ein bei $130-132^\circ$ schm. Salz, das nach dem Trocknen bei 80° , wobei es 1 Mol. A. verlor, seinen F. auf 136° erhöhte; das $[\alpha]_D = +64^\circ$ entsprach ebenfalls fast genau der Theorie ($+63^\circ$).

Die im voranstehenden referierten Beobachtungen haben eine völlig neue Art räumlicher Isomerie kennen gelehrt, die zwar in mancher Hinsicht der bei Verbb. mit asymmetrischem C-Atom bekannten gleicht, sich aber von dieser sehr wesentlich darin unterscheidet, daß die Asymmetrie des Moleküls nicht abhängig ist von der räumlich entgegengesetzten Anordnung 4 verschiedener Gruppen



auf den Ecken eines völlig symm. Tetraeders. Die Spaltbarkeit der Zimtsäure läßt sich vielmehr am besten in der durch nebenstehende Figuren erläuterten Weise verstehen: Je 2 gleiche und je 2 verschiedene Gruppen sind auf die Ecken eines langgestreckten, nicht symm. Tetraeders verteilt, dessen Kern durch die 4-wertige Gruppe $>C:C<$ gebildet wird. Asymm.

Moleküle dieser Art werden für sich allein die Ebene des polarisierten Lichtes nicht mehr drehen. — Weder die Hemiedrie, noch die optische Aktivität, noch beide gleichzeitig scheinen eine unbedingte Folge der Asymmetrie des Moleküls zu sein, wohl aber muß sich diese zeigen, wenn man das Molekül mit entgegengesetzt asymm. Körpern verbindet, da in diesem Falle kongruente (und daher identische) Moleküle nicht mehr entstehen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 285-92. 27/1. 1906. [30/12. 1905.] Straßburg. Chem. Inst. von ERLENMEYER & KREUTZ.)

STELZNER.

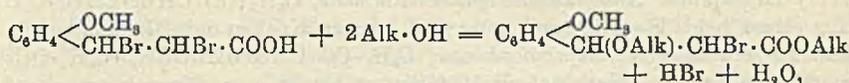
O. Lehmann, *Fließend-kristallinische Trichiten, deren Kraftwirkungen und Bewegungerscheinungen*. Trichiten sind haarförmig dünne, schnell wachsende, anormale Kristalle, deren B. vermutlich eine störende, nicht isomorphe Beimischung ist. Bei fließenden Kristallen, bei denen die Oberflächenspannung die Elastizität übertrifft, waren bisher keine beobachtet. Vf. beobachtet solche am Paraazoxyzimtsäureäthylester, der zwischen $139,5$ u. 248° fließend kristallinisch ist; er ähnelt dem Benzoesäureester; seine Doppelbrechung ist aber etwa doppelt so groß.

Vf. untersucht die Substanz mit relativ viel Monobromnaphtalin oder Petroleum, als Lösungsmittel, gemischt. Die (an sich geringe) Aufnahme dieses fremden Stoffes verursacht die Trichitenbildung. An der Hand einer Figurentafel wird das Verhalten des Körpers unter dem Polarisationsmikroskop eingehend beschrieben.

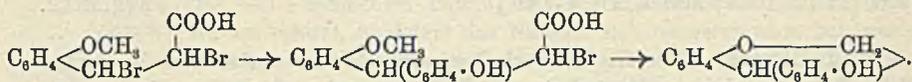
Bei minimaler Abkühlung, also Übersättigung der Lsg. schießt aus einer Kugel ein langer 0,01—0,001 mm dicker Faden heraus, wobei die Kugel zurückgestoßen wird. Die Art u. Ursache der Bewegung u. des Wachstums wird diskutiert. Die Analogie mit organischen Erscheinungen wie Zellteilung und Kopulation ist handgreiflich. (Ann. der Physik [4] 19. 22—35. 18/1. 1906. [30/11. 1905.] Karlsruhe.)

W. A. ROTH-Berlin.

A. Werner, *Über den Einfluss von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α -ständiger Bromatome in aromatischen Verbindungen.* (Experimentell bearbeitet von P. Schorndorff u. Ch. Chorower.) Aus den Arbeiten von AUWERS u. ZINCKE ist der verstärkende Einfluss bekannt, den *o*- oder *p*-ständige Phenolhydroxyle auf die Rk.-Fähigkeit von in der α -Stellung der Seitenketten befindlichen Bromatomen ausüben. Von ZINCKE ist dann die Fähigkeit der in Rede stehenden Bromatome zum leichten Austausch gegen OH, OAlk etc. auf eine chinonartige Konstitution dieser „*ps*-Bromide“ zurückgeführt worden. — Bei Gelegenheit später zu veröffentlichender stereochemischer Arbeiten in der *o*-Methylcumarsäurereihe haben Vff. dann beobachtet, daß auch *o*- oder *p*-ständige Alkoxygruppen in ganz gleicher Weise wirken können. Im Gegensatz zu dem gegen sd. Alkohole völlig indifferenten Zimtsäuredibromid tauscht dessen *o*-Methoxyderivat, das *o*-Methylcumarsäurebromid, hierbei (unter gleichzeitiger Veresterung der Carboxylgruppe) das α -Bromatom sehr glatt gegen \cdot OAlk aus:



und ganz analog verhalten sich das *Anetholdibromid*, $(\text{CH}_3\text{O})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, und das *p*-Anisylidenacetophenondibromid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — Ersetzt man die Alkohole durch Phenole, so geht die Rk. leicht über den Austausch von Br gegen \cdot OAr hinaus; so kondensiert sich *o*-Methoxyzimtsäuredibromid mit Phenol unter Abspaltung von CO_2 u. CH_3Br zu *p*-Oxyphenylcumaran:



Der Austausch der reaktiven Bromatome gegen OH gelingt mit wss. *Aceton*; durch Einw. von HBr kann die α -Oxalkylgruppe (wie bei den Derivaten der *ps*-Bromide) gegen Brom resubstituiert werden. — Will man die bei den Methoxyverbb. beobachteten Umsetzungen analog wie bei den hydroxylhaltigen Körpern erklären, so wäre die intermediäre B. oxoniumartig konstituierter Stoffe:



anzunehmen.

Durch Anlagerung der berechneten Menge Brom an *o*-Methylcumarsäure in CS_2 dargestelltes *Dibromid* (*2*-Methoxy-1¹-1²-dibromhydrozimtsäure), $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, schm. bei 170°; erwärmt man es einige Stunden mit absol. Methylalkohol, am besten unter Einleiten von etwas HCl-Gas, so geht es in den *Methylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}$ (derbe Kristalle aus Lg.; F. 74°) der *2,1¹-Dimethoxy-1²-bromhydrozimtsäure*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, über. — Das K-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{BrK}$, dieser S. fällt beim Eintragen von pulverisiertem KOH in eine alkoh. Lsg. des Esters aus; viereckige, wasserklare, etwas bläulich fluoreszierende Kristalle aus A.; sll. in W. — Die freie S. schm., aus Lg. umkristallisiert, bei 118°. — Durch 3-stdg. Kochen mit HCl-haltigem Methylalkohol ging *Zimtsäuredibromid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot$

COOH, lediglich in den *Methylester* (Kristalle aus Lg.; F. 114°) über. — Der aus *o*-Methylcumarsäuredibromid und HCl-haltigem A. hervorgehende Ester blieb ölig und wurde deshalb direkt mit konz. alkoh. KOH zur *2-Methoxy-1¹-äthoxy-1²-bromhydrozimsäure*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$, verseift; große Kristalle des asymm. Systems aus Lg.; F. 103°; sll. in A., Ä., Eg., wl. in k. Lg. — Durch Einw. von HCl-haltigem Isopropylalkohol entstand ein ebenfalls öliges Ester, der bei vorsichtigem Verseifen mit sehr verd. KOH, neben kleinen Mengen unl. Zers.-Prodd., die *2-Methoxy-1¹-isopropoxy-1²-bromhydrozimsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$, lieferte. Kleine Prismen aus Lg.; F. 125°; ll. in A., Ä. — Erwärmt man das *o*-Methylcumarsäuredibromid mit kristall. Phenol, so entwickelt sich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ein Gemisch von HBr, CO_2 und *Methylbromid*, und es hinterbleibt *p*-Oxyphenylcumaran, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Äußerst dünne Blättchen aus viel W.; F. 150 bis 154°; ll. in A., Ä., Eg.; fast unl. in Lg., Bzl.; ll. in k. NaOH, unl. in h. Ammoniak und sd. Sodalsg. — Liefert bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid das *Acetylderivat* $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$; Blättchen aus starkem, breite Nadeln aus verd. A.; F. 102°; l. in Ä., Lg., Bzl., Eg., A. — Durch Schütteln seiner verd.-alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat wandelt sich der Phenolkörper in *p*-Methoxyphenylcumaran, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, um; sehr dünne Blättchen aus A.; F. 94–95°; wird auch von h. NaOH nicht verseift.

Nach POND, MAXWELL u. NORMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 966; C. 99. II. 1117) dargestelltes *Anisylidenacetophenondibromid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, schm. bei 138–139° und ging bei kurzem Kochen mit Methylalkohol in *α -Methoxy- α -anisyl- β -brompropiofenon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, über. Nadeln aus Methylalkohol; F. 101°; liefert bei 12-stdg. Einw. k., rauchender HBr, bezw. bei $\frac{1}{3}$ -stdg. Einw. h. S., das Dibromid zurück. — Mit Äthylalkohol entstand das analoge *α -Äthoxy- α -anisyl- β -brompropiofenon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Br}$, in Nadeln vom F. 70°. — Kurzes Erwärmen des Dibromids mit wss. Aceton führte zum *α -Oxy- α -anisyl- β -brompropiofenon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$; strahlig angeordnete Nadeln aus Lg.; F. 78°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 27–36. 27/1. 1906. [11/12. 1905.] Zürich. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Rud. Ditmar, *Über den Harzgehalt einiger Rohkautschuksorten*. Vf. hat den *Harzgehalt verschiedener Kautschuksorten* bestimmt u. berichtet über die Ergebnisse dieser Bestat. Bei dieser Gelegenheit macht Vf. darauf aufmerksam, daß es den Harzgehalt (d. h. den Gehalt an in Aceton l. Anteilen) wesentlich beeinflusst, je nachdem die Probe im Vakuumexsikkator über CaCl_2 oder bei 80° im Trockenschrank getrocknet worden ist. So betrug bei Verss. des Vfs. der Harzgehalt einer Probe Para fine (aus Hevea brasiliensis) nach dem Trocknen im Exsikkator 1,44%, nach dem Trocknen bei 80° 6,83%, während der Harzgehalt einer Probe Ecuador Scraps (aus Castilloa elastica) sogar zwischen 3,12% beim Trocknen im Exsikkator und 30,2% beim Trocknen bei 80° schwankte. Vf. erblickt die Ursache der Differenzen darin, daß bei 80° das Harz schmilzt und einen Teil des Kautschuks unter B. einer in Aceton l. Kautschukharzquellung abquellt. Im Harzrückstand der bei 80° getrockneten Proben konnte Vf. gequellten Kautschuk nachweisen. Daraus ergibt sich, daß Rohkautschuk für die Analyse niemals im Trockenschrank getrocknet werden darf. Am schnellsten trocknet man im Vakuumexsikkator über CaCl_2 . (Gummi-Ztg., Dresden 20. 394. 26/1. 1906. [Dez. 1905.] Graz, Kautschuk-Lab.)

ALEXANDER.

Franz Kunckell u. G. Knigge, *Über einige Brom- und Bromnitroderivate der o-Benzoylbenzoesäure*. Im Anschluß an die Verss. KUNCKELLS über Nitrohalogen- und Nitroaminobenzophenone (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3484; C. 1904. II. 1131) haben Vf. die *o-Benzoylbenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, bromiert u. dann nitriert;

die Konstitution der erhaltenen Verb. ist jedoch noch nicht aufgeklärt. — Die aus Phtalsäureanhydrid, Bzl. und AlCl_3 gewonnene S. schmolz wasserhaltig bei 93 bis 94°, nach dem Umkristallisieren aus Xylol wasserfrei bei 127°. — Erhitzt man 10 g S. (1 Mol.) mit 16 g Brom (2 Mol.) u. 10 g W. 5 Stdn. auf 120°, so bildet sich eine *Monobrom-o-benzoylbenzoesäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$, die nach dem Umkristallisieren aus A. bei 156° schm.; ll. in NaOH, A., Eg., Ä.; unl. in W., Lg. — Geht bei 15 bis 20 Min. langem Erwärmen mit der 5–10-fachen Menge rauchender HNO_3 in eine *Tetranitromonobrom-o-benzoylbenzoesäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_{11}\text{N}_4\text{Br}$, über; blafs gelbe Blättchen aus A.; F. 178°; ll. in NaOH, Ä., A. — Durch 5-stdg. Erhitzen von 15 g o-Benzoylbenzoesäure (1 Mol.) mit 32 g Brom (3 Mol.) u. 15 g W. auf 180° entstand ein Gemisch von wenig Monobrom- mit größeren Mengen Dibrom-o-benzoylbenzoesäure, dem viel *Tetrabrombenzoesäure*, $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3\text{Br}_4$, beigemischt war. Letztere bleibt beim Behandeln des Prod. mit w. A. zurück; gelbe Blättchen aus viel A.; F. 295°; ll. in Bzl. — In h. Bzl. sind alle 3 SS. 1.; beim Erkalten fällt die *Dibrom-o-benzoylbenzoesäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3\text{Br}_2$, aus. Nadeln; F. 194°; ll. in Eg., Ä., A., NaOH. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 194–96. 27/1. 1906. [29/12. 1905]. Rostock. Chem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

E. Berger, *Einwirkung des Phosphorperchlorids auf β -Naphtol. Darstellung von β -Naphtyloxyd und β -Chlornaphthalin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 29–32. 20/1. — C. 1906. I. 364.)

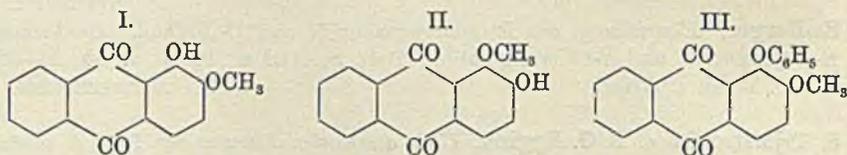
DÜSTERBEHN.

S. Tijnstra Bz. u. B. G. Eggink, *Über die Carboxylierung der Phenole mittels Kohlsäure.* 2. Mitteilung. *β -Naphtolcarbonsäure-2,1.* Die Ansicht von TIJNSTRA, dafs bei der KOLBESchen *Salicylsäuresynthese* primär das Phenolmetallsalz entsteht (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1375; C. 1905. I. 1465), wird bekräftigt dadurch, dafs bei 24-stündigem Erhitzen von β -Naphtolnatrium mit CO_2 auf 110–120° die Phenolnatriumverb. der β -Naphtol-o-carbonsäure entsteht. Diese absorbiert, im Gegensatz zum Carboxynatriumsalz der gleichen S., fast die theoretische Menge NH_3 , wodurch die Nichtidentität beider Salze bewiesen ist. — *β -Naphtolnatrium*; man löst 50 g β -Naphtol in 1 l trockenem Toluol, kocht einige Minuten am Rückfluskühler, gibt 8 g Na zu, erhitzt, nachdem das Na-Salz sich ausgeschieden hat, noch 4–5 Stdn. am Rückfluß auf dem Graphitbade, bis alles Na verschwunden ist, läßt im CO_2 -Strom erkalten, saugt im CO_2 -Strom ab, wäscht einige Male mit PAe. (Kp. 20–40°), saugt scharf ab, bringt das Prod. schnell in den Vakuumexsikkator und evakuiert so lange, bis aller PAe. verschwunden ist; beim Herausnehmen ist der Exsikkator erst mit CO_2 zu füllen; weisses, gegen Luft und Feuchtigkeit sehr empfindliches Pulver; ll. in A. und Ä. — *β -Naphtol-o-carbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$ (+ $\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$?); ll. in Ä., A., Bzl., Chlf. und niedrig sd. Lg.; F. 156° unter Gasentw.; zersetzt sich beim Kochen mit W. in β -Naphtol und CO_2 ; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. dunkelblau. — *Phenolnatriumverb.*, grauweifs. — *Methylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{OH})\cdot(\text{CO}_2\text{CH}_3)$; aus β -Naphtol-o-carbonsäure und Dimethylsulfat; F. 80°. — Aus *Phenolnatrium-o-carbonsäure* und CH_3J entsteht Gaultheriaöl, wahrscheinlich zuerst Methyläthersalicylsäure, die unter dem Einflufs von Phenolnatrium-o-carbonsäure in Gaultheriaöl übergeht; etwas Ähnliches dürfte bei der Naphtolverb. der Fall sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 14–16. 27/1. 1906. [18/12. 1905].)

BLOCH.

H. Decker und Ed. Laube, *Zur Konstitution der Alizarinmonomethyläther.* Von den beiden theoretisch möglichen Monomethyläthern des Alizarins (I. und II.) schm. der bekanntere, von SCHUNCK dargestellte Äther bei 230–231°, der von PERKIN aus der Wurzel von *Oldenlandia umbelata* isolierte bei 178–179°. Die Konstitution der beiden Isomeren war noch nicht sicher festgestellt, wenn auch die Wahrscheinlichkeit dafür sprach, dafs die bei direkter Methylierung des Alizarins

entstehende, bei 230—231° schm. Verb. die Formel I. haben sollte, da die Alkylierung der OH-Gruppe in Stellung 1 infolge der sterischen Hinderung durch die benachbarte CO-Gruppe naturgemäß nur schwerer erfolgen kann. — Die folgenden Verss. zeigen nun, daß diese zuletzt von GRAEBE und ADERS (LIEBIGS Ann. 318. 368; C. 1901. II. 1351) befürwortete Auffassung tatsächlich die richtige ist. Kocht man 1 g *2-Oxyanthrachinon* (korr. F. 306°) mit 100 g W. und 10 g 10%ig. NaOH bis zur Lsg. u. erhitzt dann nach Zugabe von 20 ccm einer NaOCl-Lsg. mit 3,4% aktivem Sauerstoff noch 1 Stunde weiter, so erhält man 35—40% *1-Chlor-2-oxyanthrachinon*. Gelbe Nadelchen; F. 226° (korr.); l. in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien mit roter Farbe. Aus konz. Lsgg. fällt beim Erkalten das kristallinische Na-Salz aus; das K-Salz ist unl. in k. W., wird aber von verd. A. mit violetter Farbe aufgenommen. — Beim Schm. mit NaOC₂H₅ entsteht *Alizarin*, beim Erhitzen mit NH₃ unter Druck ein Aminoderivat vom F. 240—245° (korr.). — Durch Zufügen weniger Tropfen konz. H₂SO₄ zur sd. Acetanhydridlsg. des Oxykörpers gewinnt man zu 90% der Theorie die *Acetylverbindung* C₁₄H₈O₃Cl(O·COCH₃); gelbliche Flocken aus A.; F. 163,5°; in organischen Solvenzien schwerer l. als das 1-Chlor-2-oxyanthrachinon;



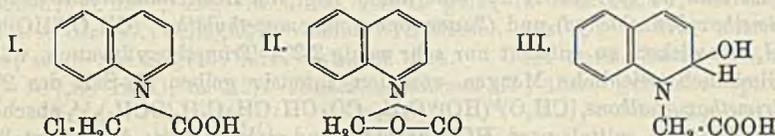
unl. in k. Laugen; Lsg. in konz. H₂SO₄ gelbstichig rot. — Das entwässerte Na-Salz des Chloroxyanthrachinons geht bei 1-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. Dimethylsulfat auf 140° in *1-Chlor-2-methoxyanthrachinon*, C₁₄H₈O₃Cl(OCH₃), über; Kristalle aus A. oder Bzl.; F. 223—224° (korr.); ll. in h. Amylalkohol; unl. in A., besser in Bzl., Lg.; Lsg. in konz. H₂SO₄ orangerot; beim Erhitzen mit NaOH unter Druck entsteht hauptsächlich *Alizarin*. — Durch 12-stdg. Erhitzen mit NaOCH₃-Lsg. im Rohr auf 100° bilden sich, neben dem in NaOH unl. *Alizarindimethyläther*, C₁₄H₈O₃(OCH₃)₂, vom F. 210°, ca. 30% *1-Oxy-2-methoxyanthrachinon* (I), das nach mehrfachem Umlösen aus A. und Bzl. bei 232—233° schm. und sich mit dem *Alizarinmonomethyläther* von SCHUNCK identisch erwies. — Wurde die Chlormethoxyverb. in gleicher Weise mit Äthylalkohol behandelt, so resultierten etwa 25% *1-Äthoxy-2-methoxyanthrachinon* (III), das nach vielfachem Umkristallisieren aus A., Bzl. und Lg. bei 169—170° schm. — Zur *Reindarstellung und Trennung der Alizarinäther* empfiehlt GRAEBE folgendes Verf.: Versetzt man eine Bzl.-Lsg. des Gemisches mit 10%ig. NaOH, so gehen beim Schütteln nur die Monoäther in das Alkali über, aus welchem sie durch SS. gefällt werden können, während das Bzl. den nunmehr reinen Diäther auskristallisieren läßt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 112—116. 27/1. 1906. [27/12. 1905]. Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

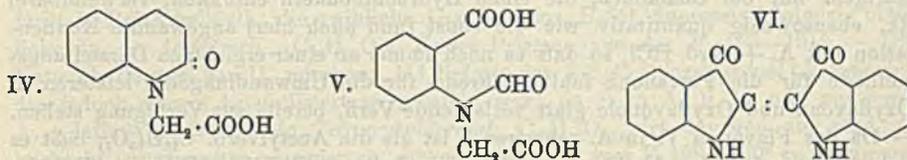
E. Votoček und R. Vondráček, *Über die Zuckerkomponenten der Glucoside Solanin, Konvallamarin und Skammonin*. Das aus *Solanin* (vergl. Vff., Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 27. 257. 333; C. 1903. I. 884. 1035) gewonnene *Hydrazon*, F. 190°, ergab nach der Spaltung mit Benzaldehyd eine Zuckerlsg., $[\alpha]_D = +79,1^\circ$. Bei der Oxydation mit HNO₃, D. 1,15, lieferte die Zuckerlsg. *Schleimsäure*, F. 216°. Analog wurde aus *Konvallamarin* ein *Methylphenylhydrazon*, F. 188°, erhalten, aus dem mittels Benzaldehyd ein fast farbloser, in A. swl. Zucker, F. 164°, $[\alpha]_D = +77,7^\circ$, isoliert. Das entsprechende *Phenylsazon* dieses Zuckers schm. bei 195°; HNO₃ oxydierte den Zucker zu *Schleimsäure*. Aus diesen Unterss. ergibt sich, daß unter den Zuckerkomponenten von *Solanin* und *Konvallamarin* sich auch *d-Galaktose* be-

findet. — *Skammonin* liefert bei der Dest. mit 12%ig. HCl Methylfurfurol (Ggw. einer *Methylpentose*). Der in üblicher Weise erhaltene Zuckersirup ergab $[\alpha]_D = +54,2^\circ$, also genau so viel wie der aus *Jalapin* gewonnene Zuckersirup. Mit der Hydrazin-fällungsmethode wurde ein Prod., F. 182° , erhalten, das als das Methylphenylhydrazon der *Rhodoose* anzusehen ist. Das Filtrat desselben ergab mit überschüssigem Phenylhydrazinacetat beim Erhitzen reichliche Mengen von *Phenylglucosazon*. Vff. halten daher das *Skammonin* für identisch mit *Jalapin*. Die Bezeichnung *Skammonose* ist natürlich aus der Literatur zu streichen, weil dieses ein Gemisch von mindestens 2 Zuckern, *Rhodoose* u. *Glucose*, ist. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 117—20. Dez. 1905. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) ROTH-Breslau.

H. Decker und C. Kopp, *Bildung von Indigo aus Chinolin*. (XX. Mitteilung über *Ammoniumverbindungen*.) Oxydiert man das *Anlagerungsprodukt von Chloressigester an Chinolin* (I.) bezw. das *Chinolinbetain* (II.), zunächst in alkal. Fl. mit K-Ferricyanid und dann die hierbei entstehende α -*Chinolanol-N-essigsäure* (III.) mit

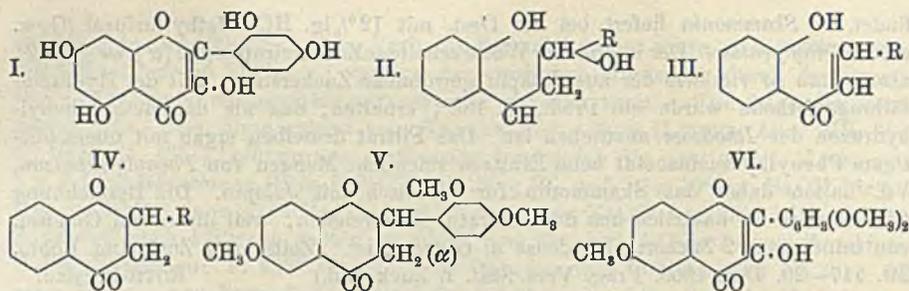


KMnO₄ weiter, so erhält man die α -*Chinolon-N-essigsäure* (IV.); diese liefert beim Erhitzen mit Alkali auf $180\text{--}200^\circ$ eine Schmelze, in welcher *Phenylglycin-o-carbonsäure*, bezw. deren *Formylderivat* (V.) anzunehmen ist, da sie beim Lösen in W., Ansäuern und Oxydieren mit Luft oder FeCl₃ reichliche Mengen *Indigo* (VI.) aus-



scheidet. — Für die praktische Umwandlung von Chinolin in Indigo verfährt man einfach so, daß man das Chloressigesteradditionsprod. in der Wärme direkt mit KMnO₄ oxydiert, das alkalisierte Filtrat abdampft, den Rückstand auf 200° erhitzt und dann in bekannter Weise auf Indigo weiter verarbeitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 72. 27/1. 1906. [21/12. 1905]. Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

E. Bonifazi, St. v. Kostanecki und J. Tambor, *Synthese des 2,2',4'-Trioxo-flavonols*. Während von den Oxyflavonen nur diejenigen Beizenfarbstoffe sind, welche 2 Hydroxyle in o-Stellung enthalten, erweisen sich sämtliche Oxyflavonole infolge Anwesenheit der tinktogenen Gruppe —C(=O)·C(OH) < fähig, Metallbeizen anzufärben. Wie Unterss. mit dem Flavonol selbst, sowie mit zahlreichen Oxyflavonolen dargetan haben, ist der tinktogene Einfluss der erwähnten Gruppe allerdings nur schwach; er läßt sich aber durch Einführung von Hydroxylen wesentlich verstärken. Die folgenden Verss., die zur Synthese einer HO-ärmeren Vorstufe des *Morins* (I.) führten, zeigen, daß auch Oxyflavonole, die frei von o-ständigen Hydroxylen sind, kräftige Beizenfarbstoffe sein können, u. bilden deshalb eine Stütze der Morin-formel KOSTANECKIS. — Kondensiert man *o-Oxyacetophenone* mit *aromatischen Aldehyden* mittels A. + konz. NaOH, so entstehen aldolartige Prodd. (II.), die alsbald 1 Mol. H₂O abspalten, und zwar entweder vorwiegend in der Seitenkette (B. des Chalkons III.) oder unter Ringschluss (B. des Flavanons IV.).



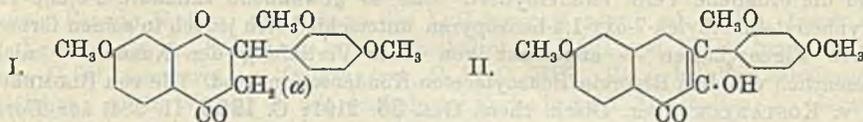
Der Verlauf dieser H_2O -Abspaltung schien bisher nur von der Art des o-Oxyacetophenons abhängig zu sein; die folgenden Verss. zeigen jedoch, daß auch die Konstitution des Aldehyds bezüglich der Ausbeute an den einzelnen Prodd. bestimmend sein kann.

Läßt man 50%ig. NaOH auf eine alkoh. Lsg. von *Resorcinaldehyddimethyläther* (2,4-Dimethoxybenzaldehyd) und *Chinacetophenonmonomethyläther*, $(CH_3O)_6(HO)^2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, einwirken, so entsteht nur sehr wenig 2,2',4'-Trimethoxyflavanon, während sich allmählich reichliche Mengen von dem intensiv gelben Na-Salz des 2'-Oxy-2,4,5'-trimethoxychalkons, $(CH_3O)^5(HO)^2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$, abscheiden. Das freie Chalkon, mittels verd. HCl ausgefällt und mehrmals aus A. umkristallisiert, bildet orangegelbe, bei 118° schm. Nadelchen, die in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe l. sind. — Kocht man diese Verb. mit Acetanhydrid + Na-Acetat, so liefert sie, neben dem *Acetylderivat*, $C_{20}H_{20}O_7$ (gelbliche Nadeln aus A.; F. 87°), durch Umlagerung entstandenes 2,2',4'-Trimethoxyflavanon (V.). Leider verläuft aber diese (übrigens nur bei Chalkonen, die einen Hydrochinonkern enthalten, verwendbare) Rk. ebensowenig quantitativ wie die sonst (und auch hier) angewandte Kondensation mit A. + verd. HCl, so daß es noch immer an einer ergiebigen Darstellungsmethode für die Flavanone fehlt, während für die Umwandlung der letzteren in Oxyflavone und Oxyflavonole glatt verlaufende Verff. bereits zur Verfügung stehen. — Da das Flavanon V. in A. schwerer l. ist als die Acetylverb. $C_{20}H_{20}O_7$, läßt es sich durch mehrfaches Umlösen aus A. rein erhalten. Gelbliche Prismen; F. 160° ; Lsg. in konz. H_2SO_4 fuchsinrot. — α -Isonitrosoderivat, $CH_3O \cdot C_6H_4O_2 : (N \cdot OH) \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$, durch Zufügen von Amylnitrit + HCl zu einer h. alkoh. Lsg. des Flavanons dargestellt; gelbe Nadelchen aus verd. A.; F. 173 — 175° unter Zers.; Lsg. in NaOH gelb; färbt Co-Beizen orange, Ur-, Cd- und Pb-Beizen gelb, Cu-Beizen braun an. — Geht durch kurzes Kochen mit Eg. + 10%ig. H_2SO_4 in 2,2',4'-Trimethoxyflavanol (VI.) über; blaßgelbe Spießse aus Bzl. oder A.; F. 193° ; das hellgelbe Na-Salz ist swl.; färbt Tonerdebeize hellgelb; die grünlichgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 entfärbt sich nach einigem Stehen fast völlig und fluoresziert dann hellgrün. — *Acetylverb.*, $C_{20}H_{18}O_7$. Nadeln aus verd. A.; F. 162° . — Durch Kochen mit starker HJ geht der Trimethyläther VI. in 2,2',4'-Trioxyflavanol, $(HO)_3C_6H_3O_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$, über; blaßgelbe Nadeln mit $1H_2O$ aus A. + h. W.; wird bei 130° wasserfrei, schm. bei 285° ; Lsg. in verd. NaOH grünlichgelb mit grünlicher Fluoreszenz; die gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert schwach grün; färbt — ähnlich wie das Morin — Al-Beizen gelb, Fe-Beizen olivbraun bis fast schwarz. — Geht durch kurzes Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat in die *Tetraacetylverb.*, $C_{28}H_{18}O_{10}$, über; Nadeln aus verd. A.; F. 163° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 86—91. 27/1. 1906. [21/12. 1905.] Bern. Univ.-Lab.)

STELZNER.

St. v. Kostanecki, V. Lampe u. S. Triulzi, *Über die Färbeeigenschaften des 3,2',4'-Trioxyflavanols*. Die Darst. dieser „Resomorin“ genannten Verb., die zum

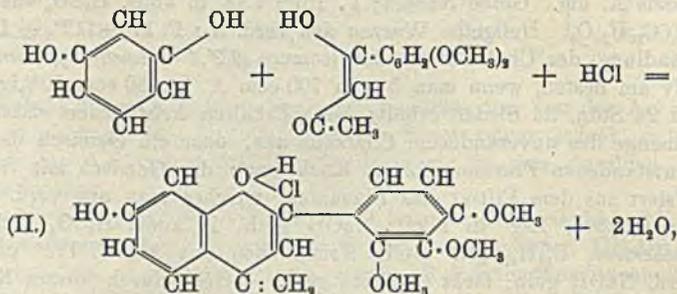
Morin (vgl. das voranstehende Ref.) in derselben Beziehung steht, wie das Fisetin (3,3',4-Trioxylflavonol) zum Quercetin (1,3,3',4'-Tetraoxylflavonol) gestaltete sich recht mühsam, speziell wegen der Neigung des neuen Farbstoffs, gelatinös auszufallen. — Die Vff. paarten den *Resorcinaldehyddimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO}$, in alkoh.-alkal. Lsg. mit *Paenonol*, $(\text{CH}_3\text{O})^4(\text{HO})^2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, zerlegten das nach einiger Zeit ausgeschiedene, intensiv gelbe Na-Salz mit verd. HCl und kristallisierten das so erhaltene 2'-Oxy-2,4,4'-trimethoxychalkon, $(\text{CH}_3\text{O})^4(\text{HO})^2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, aus A. um. Gelbe Nadeln; F. 157°; Lsg. in konz. H_2SO_4 fuchsinrot. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Hellgelbe Warzen aus verd. A.; F. 110—112°. — Die schwierige Umwandlung des Chalkons in das isomere 3,2',4'-Trimethoxyflavanon (I.) gelingt relativ am besten, wenn man 5 g in 700 ccm A. l., 150 ccm 10%ig. HCl hinzusetzt und 24 Stdn. im Sieden erhält; beim Erkalten kristallisiert dann zunächst die Hauptmenge des unveränderten Chalkons aus, dem ein Gemisch des letzteren mit dem entstandenen Flavanon folgt. Kocht man das Gemisch mit viel W. aus, so kristallisiert aus dem Filtrat das Flavanon, welches man aus verd. A. umlöst. Nadelchen; F. 139°; Lsg. in alkoh. NaOH gelb, in konz. H_2SO_4 fuchsinrot. — α -Isonitrosoderivat, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$. Gelbe Kriställchen aus A.; F. 172° unter Zers.; Lsg. in verd. NaOH gelb; färbt Cs-Beize gelb. — Geht durch kurzes Kochen mit Eg. + 10%ig. H_2SO_4 in 3,2,4'-Trimethoxyflavonol (II.) über; gelbliche Spiefse aus



Bzl. oder A.; F. 205°; bildet beim Erwärmen mit NaOH ein wl., gelbes Na-Salz; färbt Al-Beize hellgelb; die gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert intensiv bläulichgrün. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_7$. Kurze Prismen aus A.; F. 189—191°. — Die Entmethylierung von II. mit konz. HJ lieferte das 3,2',4'-Trioxylflavonol (*Resomorin*), das jedoch schwer kristallisiert zu erhalten war, da es in A. II. ist und aus verd. A. gelatinös ausfällt; sein *Tetraacetylderivat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$, ist dagegen aus verd. A. leicht in rosettenartig gruppierten, dicken Nadelchen vom F. 129—130° zu gewinnen. — Das Resomorin färbt Tonerdebeize schön gelb, Eisenbeizen intensiv olivbraun, also in ähnlicher Weise wie das im voranstehenden Ref. beschriebene 2,2',4'-Trioxylflavonol und das *Morin*. Letzteres enthält nach KOSTANECKI unt. and. ein in *peri*-Stellung zum Carbonyl befindliches Hydroxyl und außerdem die tinktogene Gruppe $-\text{C}(:\text{O})\cdot\text{C}(\text{OH})<$. Das erwähnte Hydroxyl kann, wie z. B. beim Gentiasein, ein schwaches Anfärben von Beizen verursachen, sein Färbvermögen ist aber im allgemeinen nicht hoch anzuschlagen, da Oxyflavone mit einem Hydroxyl in gleicher Stellung, z. B. Chrysin und Apigenin, auf gebeizter Baumwolle keine Färbungen hervorrufen. Die stark ausgeprägten Färbbeeigenschaften des Morins sind demnach der Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})<$ zuzuschreiben, deren beizenfärbende Kraft erfahrungsgemäß durch gleichzeitiges Vorhandensein von Hydroxylen, besonders in den Stellungen 2' und 4', sehr wesentlich verstärkt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 92—96. 27/1. 1906. [21/12. 1905.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

Carl Bülow u. Carl Schmid, *Über das 2-(2,3,4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydro-methyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol] und seine Derivate*. Der Farbstoffcharakter, den schon die einfachsten, aus Resorcin + Acetyl-, bezw. Benzoylacetone erhältlichen Benzopyranderivate vom Typus I. ($\text{X} = \text{CH}_3$, bezw. C_6H_5) zeigen (vergl. BÜLOW, WAGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1189. 1783; C. 1901. I. 1326; II. 309) wird wesentlich verstärkt durch Einführung von Hydroxylgruppen; besonders das 2-o,p-

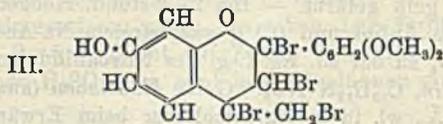
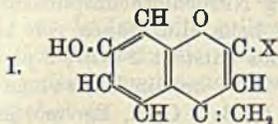
Dioxyphenylderivat (BÜLOW, SAUTERMEISTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 354. 4715; C. 1904. I. 670; 1905. I. 380) zeigte gute tinktorielle Eigenschaften. — Zur Entscheidung der Frage, ob es für die Entstehung echter, lackbildender Benzopyranfarbstoffe notwendig ist, daß 2 benachbarte Hydroxyle am chromogenen Komplex: $\text{CH}_2 : \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH} : \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{X}$ dieser Verbindungsklasse selbst haften, oder ob es genügt, wenn sie in der Stellung 2 anhängenden Phenylgruppe untergebracht sind, haben Vff. Resorcin mit 2,3,4-Trimethoxybenzoylacetone kondensiert:



und die erhaltene Verb. entmethyliert. Das so gewonnene salzsaure 2-*o,m,p*-Trioxyphenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyran unterschied sich jedoch in seinen färberischen Eigenschaften — abgesehen von einer Vertiefung der Nuance — nicht wesentlich von dem Resorcin-Benzoylacetone-Kondensationsprod. Die von BLUMBERG u. v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2191; C. 1903. II. 384) zur Darst. von 2,3,4-Trimethoxybenzoylacetone, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, gegebene Vorschrift läßt sich wie folgt verbessern: Man methyliert Gallacetophenon, $(\text{HO})_3^{2,3,4} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, mit Dimethylsulfat in der Wärme u. wiederholt die Operation mit dem alkalil. gebliebenen Teil des Prod., d. h. dem Gallacetophenon-3,4-dimethyläther; hierdurch erreicht die Ausbeute an Gallacetophenontrimethyläther, $(\text{CH}_3\text{O})_3^{2,3,4} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, 80% des Ausgangsmaterials. — Zur glatten Umwandlung des Trimethyläthers in das Trimethoxybenzoylacetone ist ein starker Überschuss an Essigester u. Na erforderlich. Das aus alkal. Lsg. durch CO_2 gefällte und im Vakuum (Kp_{20} -217°) fraktionierte 1,3-Diketon bildete nach dem Umlösen aus verd. A. rhombische Täfelchen vom F. 59–60° und gab beim Schütteln seiner äth. Lsg. mit konz. wss. Kupferacetatlsg. ein kristallin. Cu-Salz, $(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5)_2\text{Cu}$. Zu Bündeln vereinigte Nadelchen aus verd. A.; F. 150–152°; ll. in absol. A., Bzl., Chlf. — Bei 2-stdg. Einleiten von HCl-Gas in die mit Resorcin versetzte Eg.-Lsg. des Diketons entstand in guter Ausbeute das Oxoniumsalz II. Dunkelgelbe, sternförmig gruppierte Nadeln; zll. in W., A., ll. in Eg., Pyridin; spaltet beim Aufbewahren, sowie beim Lösen in viel W. HCl ab.

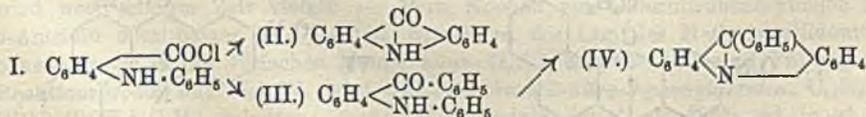
Behufs Gewinnung des freien 2-*o,m,p*-Trimethoxyphenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyrans, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$, übersättigt man die wss. Lsg. des Chlorhydrats nur schwach mit Ammoniak und stumpft den Überschuss des Alkalis alsbald mit Essigsäure ab. Die Farbbase scheidet sich dann langsam in leuchtend roten, mikrokristallin. Flocken aus, die bei 95° sintern, später sich dunkel färben und bei 105–110° zu einer zähen M. zusammenfließen; ll. in A., Bzl., Eg., Pyridin, wl. in W., Ä.; Lsg. in verd. w. NaOH rot, in viel Ammoniakwasser gelb. — Sulfat, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Nadelbüschel aus A. + 10% konz. H_2SO_4 ; färbt sich bei 200° dunkler, schm. bei 203° zu einer stahlblauen Fl.; zll. in A., Eg., W. — Pikrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_2$. Mkr. gelbe Nadelchen, die gegen 100° dunkler u. bei 200° schwarz geworden sind; bei 212° schm. sie unter Zers. — Beim $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen der Base mit Acetanhydrid entsteht die 7-Acetylverb., $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$, in roten, grünlichernden Kristallen; F. 245

bis 247°; kaum l. in A., Ä., Bzl., wl. in Eg.; ll. in h. Bzl., Pyridin. — Durch Einw. von entsprechenden Mengen Brom auf die Eg.-Lsg. der Trimethoxyverb. lassen sich ein Dibromid, bezw. ein Tetrabromid gewinnen. — *2-o,m,p-Trimethoxyphenyl-4-brommethyl-7-oxy-4-brom-1,4-benzopyran*, $C_{19}H_{18}O_6Br_2$. Roter, mikrokristallin. Nd, der bei raschem Umlösen aus Eg. in grünstichig hellbraune Nadelchen übergeht; F. 215° unter Zers.; wird durch Kochen mit A. zerstört. — Bromhydrat, $C_{19}H_{18}O_6Br_2 \cdot HBr$. Granatrote Prismen aus Eg. + HBr; färbt sich beim Erhitzen schwarz, ist aber bei 270° noch nicht geschm.; wl. in k. A. — *2-o,m,p-Trimethoxyphenyl-4-brommethyl-7-oxy-4-brom-1,4-benzopyran-2,3-dibromid* (III). Dunkelrote Prismen aus



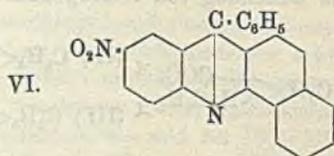
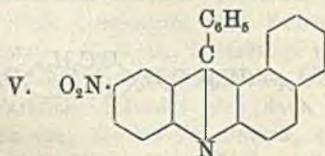
Eg.; verfärbt sich beim Erhitzen, ohne bei 300° geschm. zu sein; wl. in Chlf., unl. in Ä., Bzl., Lg.; zers. sich bei längerem Kochen mit A. oder Eg. — Die Verseifung der Trimethoxyverb. zum *2-o,m,p-Trioxyphehyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyran*, $C_{16}H_{12}O_6$, gelang durch längeres Erhitzen mit konz. HCl auf 150—180°, Lösen des Chlorhydrats in sehr verd. Ammoniak und Übersättigen der sd. Lsg. mit Essigsäure. Braune Nadeln, die sich an der Luft langsam zers., wl. in W., besser in A., Eg.; unl. in Ä., Bzl.; Lsg. in NH_3 dunkelrot, in KOH und NaOH braunrot, in konz. H_2SO_4 orangerot. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{12}O_6 \cdot HCl$. Rote, bläulich schillernde Blättchen; wl. in W., A.; ll. mit dunkelroter Farbe in verd. Ätzalkalien; im Gegensatz zur Trimethoxyverb. recht beständig. — Bei der acetylierenden Reduktion mit sd. Acetanhydrid, Eg. und Zinkstaub geht der trimethylierte Farbstoff in ein *Dihydro-2-o,m,p-trimethoxy-4-methylen-7-acetoxy-1,4-benzopyranol*, $C_{21}H_{22}O_8$, über. Grünlichgelbes Pulver aus Bzl. + Lg.; schwärzt sich beim Erhitzen u. schm. bei 230—235°; l. in Eg., Bzl., sd. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 214—25. 27/1. [6/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Fritz Ullmann und Hans W. Ernst, *Über eine neue Synthese von Phenylakridinderivaten*. Aus dem Chlorid der Diphenylamin-o-carbonsäure (I.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2382; C. 1903. II. 664) entsteht nach der FRIEDEL-CRAFFTSSchen Rk. als Hauptprod. Akridon (II.) neben geringen Mengen Phenylakridin (IV.), wober von BADER in nächster Zeit berichtet werden soll. Da sich Akridon unter diesen Bedingungen nicht in Phenylakridin überführen läßt, so muß das letztere aus intermediär gebildetem o-Anilidobenzophenon (III.) entstanden sein. Diese Verb. konnte indes nicht isoliert werden. Vers., sie durch Einführung des Anilinrestes in die o-Stellung von Benzophenonderivaten zu erhalten, verliefen resultatlos; in-



defs konnte von den Vff. nach dieser Methode eine Nitroverb. dieses Körpers erhalten werden. 2-Chlor-5-nitrobenzophenon gibt beim Erhitzen mit Anilin das 2-Nitroakridin; das als erstes Einwirkungsprod. entstandene Nitroanilidobenzophenon wird bei Zusatz von Pottasche zur Schmelze als einziges Reaktionsprod. erhalten. Mit H_2SO_4 geht es in Nitrophenylakridin über. Diese Synthese läßt sich durch Anwendung anderer primärer Amine oder Diamine, sowie der Derivate des Chlornitrobenzophenons verallgemeinern.

Experimenteller Teil. Das 2-Chlor-5-nitrobenzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ (ULLMANN u. MALLET, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1695; C. 98. II. 348) wird durch Erhitzen einer Lsg. von 14 g Nitrochlorbenzoesäure in 60 ccm Bzl. mit 18 g PCl_5 , Eintragen von 14 g $AlCl_3$ in die erkaltete Lsg. und Zers. des Reaktionsprod. mit Eis in 92% Ausbeute erhalten. — Zur Darst. des 2-Anilido-5-nitrobenzophenons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (vgl. dazu SCHÖPPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3775), werden 1 g des Chlornitroderivats mit 1 g Anilin und 1 g Pottasche 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Citronengelbe, glänzende Blättchen, F. 155°; unl. in W., swl. in Lg., wl. in A. und Ä., reichlicher beim Erwärmen, ll. in Bzl.; sämtliche Legg. sind gelb gefärbt. — Bei 2–3-stünd. Kochen von 1 g Nitrochlorbenzophenon mit 3 ccm Anilin und 0,3 g wasserfreiem Na-Acetat oder beim Hinzufügen von konz. H_2SO_4 zu der sd. Eg.-Lsg. des Nitroanilidobenzophenons entsteht 2-Nitro-9-phenylakridin, $C_{19}H_{13}N \cdot NO_2$. Gelbe Nadelchen (aus A.), F. 209°; unl. in W., swl. in Lg. und Ä., wl. in k. A., reichlicher beim Erwärmen, l. in Bzl., Chlf., Eg. und konz. H_2SO_4 ; die gelben Lsgg. fluoreszieren schwach grün; ll. in konz. HCl. — Bei der Reduktion von 1 g Nitroakridin mit einer sd. Lsg. von 2,3 $SnCl_2$ in 5 ccm A. und 5 ccm konz. HCl wird das 2-Amino-9-phenylakridin, $C_{19}H_{13}N \cdot NH_2$ (HESS u. BERTHSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 693) erhalten. Hellgelbe Nadeln, F. 200°, unl. in W., zwl. in k. A., reichlicher beim Erwärmen, l. in Ä. und Chlf., wl. in sd. Lg.; die gelben Lsgg. fluoreszieren grün; die rote Lsg. in Eg. bleibt beim Verdünnen mit W. klar; die gelb gefärbte und grün fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 verliert auf Zusatz von W. die Fluoreszenz. — $C_{19}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Bronzeglänzende Nadelchen; die weinrote Lsg. in sd. W. wird durch rauchende HCl gelb gefärbt; die Lsg. in A. und Eg. sind orangerot, die erstere fluoresziert grün. — Acetylverb. $C_{19}H_{13}N_2 \cdot COCH_3$. Gelbe Kristalle aus Bzl., F. 256°, wl. in k. A. und k. Bzl., reichlich beim Erwärmen mit gelber Farbe und blauer Fluoreszenz; wl. in Ä., unl. in Lg.; die gelbe Eg.-Lsg. fluoresziert grün. — Beim Verschmelzen von Chlornitrobenzophenon mit β -Naphtylamin erhält man nur geringe Mengen an Akridinderivat; beim Erhitzen in amyalkoholischer Lsg. bildet sich ziemlich viel Dinaphtylamin. — Durch 2 1/4-stünd. Erhitzen von 3 g der Chlornitroverb. mit 6 g β -Naphtylamin und 6 g Nitrobenzol auf 205° wird das 2'-Nitro-9-phenyl-1,2-naphtakridin (V.) dargestellt; strohgelbe, verfilzte Nadeln aus Eg., F. 274°, unl. in W., swl. in Ä. und Lg., wl. in A., l. in sd. Eg. — Das 2'-Amino-9-phenyl-1,2-naphtakridin, $C_{23}H_{14}N \cdot NH_2$, analog dem Aminophenylakridin erhalten, kristallisiert aus A. in gelben bei 282° schm. Prismen, wl. in Ä. und Lg., l. in sd. Chlf. und A.; die gelben Lsgg. fluoreszieren grün bis blaugrün; die orangefarbene Eg.-Lsg. bleibt auf Zusatz von W. klar. — $C_{23}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Bordeauxrote Nadeln, färben sich beim Kochen mit W. gelb, l. in verd. Essigsäure und A. mit orange-gelber Farbe. — 2 g Chlornitrobenzophenon, 4 g α -Naphtylamin und 20 ccm A. geben bei 5-stünd. Erhitzen im



Rohr auf 150–170° das 2'-Nitro-9-phenyl-2,1-naphtakridin (VI); gelbe Nadeln aus Eg., F. 264°, unl. in W. und Lg., swl. in sd. A., wl. in k. Eg., reichlicher beim Erwärmen, ll. in Bzl., sl. in Chlf., die gelben Lsgg. fluoreszieren grün. — Das 2'-Amino-9-phenyl-2,1-naphtakridin, $C_{23}H_{16}N_2$, kristallisiert aus A. in braunen Nadelbüscheln vom F. 224°; wl. in k. A., reichlich in der Wärme, ll. in Bzl. und Chlf., l. in konz. H_2SO_4 ; die gelben Lsgg. fluoreszieren grün bis blaugrün; l. in verd.

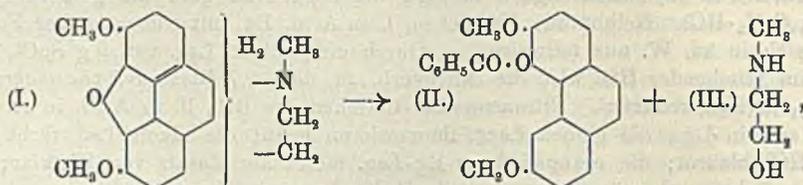
Essigsäure mit trüber, orangegelber Farbe. — $C_{11}H_{10}N_2 \cdot HCl$. Rote Nadeln, dissoziiert beim Kochen mit W. teilweise, die orangefarbene Lsg. in A. fluoresziert grün.

Bei $\frac{3}{4}$ -stünd. Erhitzen von 2 g Chlornitrobenzophenon mit p-Phenylendiamin im CO_2 -Strome auf 200° bildet sich das *2-Nitro-7-amino-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{11}N(NO_2) \cdot NH_2$; granatrote Nadelchen aus Bzl., F. unscharf bei 181° , ll. in Chlf., sd. Bzl. und A., wl. in Ä., swl. in Lg., l. in Eg.; die Lsgg. sind gelb bis gelbbraun. — $C_{10}H_{13}O_2N_3 \cdot HCl$. Gelbbraune Nadelchen, l. in A. u. Eg. mit trüber, gelber Farbe, löst sich in sd. W. nur teilweise. — Durch eine alkoh. Lsg. von 9 g $SnCl_2$ und 10 ccm rauchender HCl wird die Nitroverb. zu dem *2,7-Diamino-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$, reduziert. Citronengelbe Blättchen aus Bzl., ll. in A., l. in Ä. und Bzl., swl. in Lg.; die gelben Lsgg. fluoreszieren grün; die alkoh. Lsg. färbt sich mit HCl blaurot; die orangefarbene Eg.-Lsg. bleibt auf Zusatz von W. klar; die gelb gefärbte und grün fluoreszierende H_2SO_4 -Lsg. wird beim Verdünnen mit W. orangefarben.

Oxyphenylakridine, bezw. ihre Derivate entstehen bei der Verwendung von Chlornitromethoxybenzophenon an Stelle des Chlornitrobenzophenons bei der Kondensation mit Anilin. — 5 g Chlornitrobenzoesäure und 5 g PCl_5 werden in 50 ccm CS_2 gelöst und nach beendigter HCl-Entw. mit 7 ccm Anisol u. 6 g $AlCl_3$ erwärmt. Durch Zers. der Doppelverb. mit Eis und HCl erhält man das *2-Chlor-5-nitro-4'-methoxybenzophenon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. Nadeln aus Bzl. durch Lg. gefällt, F. 105° ; in der Siedehitze ll. in Chlf., Bzl. und Eg., wl. in A. und Ä., swl. in Lg. — Bei 3-stünd. Erhitzen der Methoxyverb. mit Anilin u. K_2CO_3 auf 180° entsteht das *5-Nitro-2-anilido-4'-methoxybenzophenon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$; gelbe Nadeln oder Blättchen aus A., F. $144-145^\circ$, ll. in Chlf. u. Bzl., wl. in sd. A. u. Lg.; die Lsgg. sind gelb bis gelbgrün. Die rotbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 bleibt beim Verdünnen mit W. klar und wird orangegelb (Akridinbildung). — Beim Erwärmen des Anilids mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade wird eine gelbe kristallinische, oberhalb 360° schm. Substanz, wahrscheinlich eine Sulfosäure des Methoxynitrophenylakridins, erhalten. — Die sd. Eg.-Lsg. des Anilids gibt mit konz. H_2SO_4 das *2-Nitro-4'-methoxy-9-phenylakridin*, $C_{13}H_9N(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; Kristalle aus A., F. 178° , l. in sd. A. und Ä. mit gelber Farbe; l. in k. Chlf. u. Bzl., swl. in sd. Lg. — Beim Erhitzen des Methoxyakridins mit $AlCl_3$ und Bzl. erhält man das *2-Nitro-4'-oxy-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{12}O_3N_2$; rote Kristalle aus verd. A.; unl. in W. und Lg., wl. in Bzl. und Ä., l. in A.; die gelbbraunen Lsgg. fluoreszieren grün; die Lsg. in NaOH ist gelbbraun. — $\frac{3}{4}$ -stünd. Erhitzen von 2 g Chlornitrobenzophenon mit 4 ccm o-Anisidin u. 2 g K_2CO_3 auf 215° gibt das *2-o-Methoxyanilido-5-nitrobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; hellgelbe, in A. wl. Nadeln oder grüngelbe, in A. leichter l. Blättchen; beide Modifikationen lassen sich in einander überführen und schm. bei 139° ; l. in sd. A. und Ä., wl. in Lg. mit gelber Farbe, zl. in k. Chlf. und Bzl.; die braune Lsg. in konz. H_2SO_4 wird nach einiger Zeit violett. — Beim Kochen von Chlornitrobenzophenon mit o-Anisidin oder besser bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Erwärmen der Lsg. des Methoxyanilidonitrobenzophenons in der 10-fachen Menge konz. H_2SO_4 auf $90-100^\circ$ und Fällung der Reaktionsprodd. mit viel W. wird das *5-Methoxy-2-nitro-9-phenylakridin*, $C_{13}H_9N(NO_2) \cdot (OCH_3) \cdot C_6H_5$, erhalten; orangegelbe Nadeln aus A., F. 285° ; wl. in sd. A. mit gelber Farbe, swl. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe; die gelbe Lsg. in Bzl. fluoresziert grün; aus der orangegelben, essigsäuren Lsg. wird durch W. die Base gefällt. — Sulfat. Rote Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 298 bis 310, 27/1. [15/1.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

R. Pschorr u. W. Haas, *Spaltung des Thebains durch Benzoylchlorid*. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid zerfällt das Thebain nach FREUND (Ber. Dtsch. chem.

Ges. 30. 1357; C. 97. II. 314) in Acetyläthanolmethylamin und Acetylthebaol [= 3,6-Dimethoxy-4-acetoxypheanthren (PSCHORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 4401; C. 1903. I. 342)]. — In der Absicht, Zwischenprodd. dieser Spaltung zu isolieren, behandelten Vf. das Thebain (I.) mit Benzoylchlorid bei 0°; jedoch auch unter diesen mildernden Bedingungen trat eine ganz analoge Umsetzung wie mit sd. Acetylchlorid ein:



d. h. es bildeten sich unter Aufspaltung des Furanringes, sowie eines N-haltigen Ringes und Lösung einer C-C-Bindung β -Oxäthylmethylamin (III.) und Benzoylthebaol (II.). — In ähnlich leichter Weise konnte KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3500; C. 1904. II. 1320) das Thebainjodmethylat durch A. bei 160° in Dimethylaminoäthyläther und Thebaol zerlegen; in beiden Fällen dürfte die auffällige Rk. durch die Neigung hydrierter Systeme, in rein aromatische überzugehen, erklärlich sein. — Als 10 g Thebain, mit 30 cem Benzoylchlorid übergossen, kurze Zeit bei 0° stehen blieben, entstand eine hellgelbe Lsg., aus der etwa die Hälfte des angewandten Alkaloids zurückgewonnen werden konnte; unter Berücksichtigung dieser Tatsache betrug die Ausbeute an Benzoylthebaol (3,6-Dimethoxy-4-benzoyloxyphenanthren), $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4$, 35% der Theorie. Dünne Nadeln aus Eg.; F. 160–161°; ll. in A., Ä., Chlf., etwas schwerer in Eg. — Dibromderivat, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2$, in Chlf. dargestellt; Nadeln aus Eg.; F. 229°. — Durch Oxydation von II. mit CrO_3 in Eg. bildete sich Benzoylthebaolchinon, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_6$, das nach dem Umlösen aus Eg. bei 216° schm. u. von 25% ig. NaOC_2H_5 -Lsg. zu Thebaolchinon (F. 234–235°) verseift wurde. — Zur Gewinnung des basischen Spaltprod. wurde die Lsg. des Thebains in Benzoylchlorid mit W. und wenig A. gekocht und das Filtrat von der ausfallenden Benzoesäure und anderen Prodd. nach starkem Einengen und Alkalisieren erhitzt; hierbei ging langsam eine Base über, die durch die Eigenschaften ihres Au-Salzes $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONaAuCl}_4$ (stäbchenförmige Prismen aus W.; F. 145–147°) als β -Oxäthylmethylamin, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, erkannt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 16–19. 27/1. 1906. [9/12. 1905.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

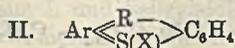
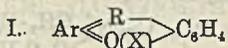
R. Pschorr, H. Roth u. F. Tannhäuser, *Umwandlung von α -Methylmorphimethin in die β -Verbindung durch Erhitzen. Kristallographisches Verhalten der beiden Isomeren.* Die von KNORR und SMILES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3009; C. 1903. II. 1133) durch Erhitzen mit alkoh. KOH bewirkte Überführung gelingt auch, wenn man die α -Verb. im Vakuum schm. und die Fl., sobald ihre anfangs violette Färbung in hellgelb umgeschlagen ist, rasch überdestilliert. Da hierbei jedoch häufig ohne erkennbare Ursache plötzlich Zers. eintritt, so verfährt man am besten wie folgt: 5 g α -Methylmorphimethin werden im evakuierten Kölbchen so langsam erhitzt, daß die Temperatur des Bades erst nach 1½ Stdn. 200–205° erreicht; die Schmelze beginnt unter 13 mm Druck bei 145° Innentemperatur schwach zu sieden; die Wärmezufuhr wird eingestellt, sobald sich die M. auf 197° erwärmt hat. Das gelbrote Prod. wird nach dem Erkalten mit Ä. verrieben u. dann aus Bzl. + Lg. oder Ä. umkristallisiert. Ausbeute 4 g β -Methylmorphimethin, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$; F. 134–135° (korr.); $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$ (in 99% ig. A.) = +412°. — Benzoat, $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}$, in sd. Bzl. dargestellt; Nadeln aus A. + PAe.; F. 157° (korr.); $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$ (in W.) = +237°. — Das Jodmethylat, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{NJ}$, fällt kristallinisch aus, wenn man die 10% ige

Bzl.-Lsg. der Base mit CH_3J vermischt; flache Prismen aus W.; F. 300—303° (korr); $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$ (in 90% ig. A.) = +247°.

Die beiden Methylmorphimethine, wie auch das bisher nur in der Dissertation von R. Fischer (Berlin 1903) beschriebene α -Äthylthiocodid kristallisieren rhombisch-sphenoidisch; da nun nach den Arbeiten von POCKLINGTON "On rotatory polarisation in biaxial Crystals" (Philos. Mag. [6] Bd. 2. 1900) und DUFET „Recherches expériment. sur l'existence de la polarisation rotatoire dans les cristaux biaxes“ (Bl. soc. franç. de minéral. 27. Nr. 6 [1903]) optisch zweiachsige Kristalle von obenerwähnter Ausbildung ein erhöhtes Interesse gewonnen haben, wurden die genannten 3 Verbb. eingehend kristallographisch und optisch untersucht. Hierbei zeigte es sich, daß die Lsgg. der beiden α -Verbb. linksdrehend ($[\alpha]_{\text{D}}^{17}$ [in 99% ig. A.] = -212°, bezw. $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ = -55,88°) sind. Beim α -Methylmorphimethin u. — nach der analogen Lage u. Form der Ätzfiguren zu schliessen — auch kein α -Äthylthiocodid tritt das Sphenoid auf der rechten Seite auf. Beim β -Methylmorphimethin ist die Lsg. rechtsdrehend ($[\alpha]_{\text{D}}^{19}$ = +412°); das Sphenoid liegt hier links, u. auch die Ätzfiguren sind entgegengesetzt orientiert wie bei der α -Verb. — Das Drehungsvermögen im Kristall wurde beim α -Methylmorphimethin in der Richtung der optischen Achse als rechtsdrehend bestimmt; die Ebene der optischen Achse liegt hier $\parallel \infty P \infty$ (010). bei der β -Verb. dagegen $\parallel \infty P \infty$ (100). — Auf die umgekehrte Lage des Sphenoids zum Sinne des Drehungsvermögens hat bereits LIEBISCH (Grundriss d. physikal. Kristallographie, S. 159) beim *e*- und *d*-Carvontetrabromid hingewiesen, während auf den bei Änderung des Drehungsvermögens im Kristall vorkommenden Wechsel in der Lage der optischen Achsenebene schon von DUFET (beim K- u. NH_4 -Seignettesalz) aufmerksam gemacht worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 19—26. 27/1. 1906. [9/12. 1905]. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ. Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

A. Hantzsch, *Zur Natur der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe*. Gegenüber der von KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2577. 2959; C. 1905. II. 637. 1351) verfochtenen Auffassung der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe als Oxonium-, bezw. Thioniumverbb. verteidigt Vf. die ältere Auffassung dieser Farbstoffe als chinoide Ammoniumverbb. Alle unzweifelhaften Oxonium- und Thioniumsalze von der Form I und II, also gerade die Substanzen, welche nach KEHRMANN die Muttersubstanzen von Meldolablauf und Methylenblau sein sollen, werden durch W. vollständig zers.; sie leiten sich also von äußerst schwachen Basen ab, die weder in freiem, noch in gel. u. dissociiertem Zustande bestehen. In schärfstem Gegensatz hierzu sind die Farbstoffsalze aus amidierten Oxazinen und Thiazinen unzers. und ohne Hydrolyse in W. l. echte Neutralsalze, deren Basen bisweilen von der Stärke der Alkalien sind. Nach allen bisherigen Erfahrungen ruft nun der bloße Eintritt der NH_2 -Gruppe in das Molekül schwacher Basen überhaupt keine wesentliche Änderung der Basicität hervor.



Die von KEHRMANN (s. S. 462) dargestellten Diarylsulfinsalze, $\text{Ar}_2 > \text{S(R)X}$ beständigen durch ihren langsamen Zerfall schon in wss. Lsg., und die von KEHRMANN selbst hervorgehobene geringe Beständigkeit der Sulfinsalze mit 2 Arylen, daß die Methylenblausalze und die Methylenblaubase nicht Thioniumverbb. sein können.

Gegenüber der Behauptung KEHRMANN'S, daß es noch nicht sicher sei, ob überhaupt schon Farbstoffe mit chinoider Ammoniumgruppe dargestellt seien, erinnert Vf. daran, daß Methylenazur u. BINDSCHEDLER'S Grün keine andere als die

chinoide Auffassung zulassen. Ersteres, das *Methylenazur* (III.), würde, wenn man ihm die Thioniumformel IV zuschreiben wollte, als Sulfosäurechlorid erscheinen; als solches müßte es durch W. in Sulfosäure und HCl zerlegt werden; statt dessen verhält es sich wie ein richtiges Ammoniumsalz. Man kann sogar die freie Methylenazurammoniumbase erhalten. Die aus der blauen Salzlsg. durch überschüssiges Natrium erzeugte Fällung, die dem festen Salze an Farbe und Aussehen gleicht, geht, sobald das Natron durch Auswaschen entfernt ist, in wss. Lsg., und zwar mit demselben Azurblau wie das Farbsalz; noch leichter löst sie sich in A., diese Lsg. ist zwar violett, wird aber durch Zusatz von W. ebenfalls wieder azurblau. Die Methylenazurbase muß die Gruppe $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \text{N} : \text{C}_6\text{H}_5$ enthalten und kann nicht (nach KEHRMANN'S Auffassung) die Gruppe $\geq \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ enthalten; denn dann wäre sie eine Sulfosäure u. keine Base. Das *Bindschedlersche Grün*, welches

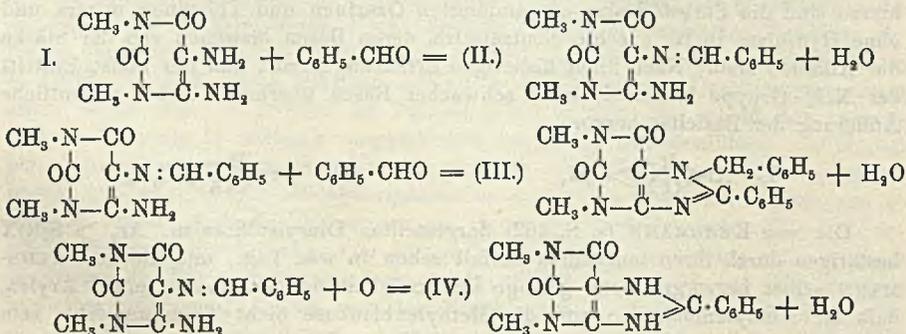


überhaupt nicht anders als chinoid, $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, formuliert werden kann, verhält sich ebenfalls wie ein echtes Ammoniumsalz; die grüne Farbe der Lsg. bleibt bei Zusatz von überschüssigem Natriumacetat lange Zeit bestehen, ein Zeichen, daßs auch das Acetat nicht hydrolysiert ist.

Zum Schluß protestiert Vf. gegen die durch nichts begründete Behauptung KEHRMANN'S, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe, insbesondere die Leitfähigkeitsmessungen stimmten mit der Oxonium-(Thionium)-Theorie überein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 153—59. 27/1. 1906. [27/12. 1905.])

PRAGER.

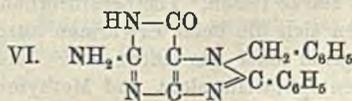
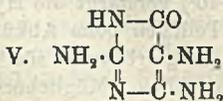
Wilhelm Traube u. Walther Nithack, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf o-Diamine der Pyrimidinreihe*. Nach früheren Unterss. von TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1371. 3035; LIEBIG'S Ann. 331. 64; C. 1900. I. 1272; II. 1204; 1904. I. 1198; vgl. auch GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1234; C. 1901. I. 1279) kann man das Xanthin und analoge Verbb. durch Einw. organischer SS. auf gewisse o-Diaminopyrimidine darstellen. Es hat sich nun gezeigt, daßs man diese Rk. nach Art der Benzimidazolsynthesen umgestalten, d. h. das o-Diaminopyrimidin mit *Aldehyden* kondensieren u. die so gewonnenen Alkylidenverbb. durch Erhitzen mit einem zweiten Mol.-Gew. Aldehyd oder Oxydieren mit FeCl_3 in Purinbasen umwandeln kann; z. B.:



3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-benzylidenaminopyrimidin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{HO}_2\text{N}_2(\text{NH}_2) \cdot (\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, wurde durch Zufügen der berechneten Menge Benzaldehyd + etwas A. zu einer sd. Lsg. von 3-Methyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin (Ber. Dtsch. chem.

Ges. 33. 3047; C. 1900. II. 1206) in sd., sehr verd. Essigsäure in theoretischer Ausbeute erhalten. Nadeln aus A.; schm. gegen 274° unter Zers.; fast unl. in W., k. A.; wird von sd. W. langsam, von Mineralsäuren rasch u. vollständig in die Komponenten gespalten; reduziert k. ammoniakal. Ag-Lsg. stark; hinterläßt beim Eindampfen mit HNO₃ einen purpurroten Rückstand. — Mit *Salicylaldehyd* wurde analog das *3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-o-oxybenzalaminyrimidin*, C₁₂H₁₁O₃N₄, gewonnen, gelbe Nadeln aus A. — Durch Erhitzen mit Benzaldehyd auf 180° geht die Benzalverb. in *3-Methyl-8-phenyl-7-benzylxanthin*, (CH₃)₂(C₆H₅)(C₆H₅·CH₂)C₆O₃N₄, über; das aus A. umgel. Prod. ist gelblich und l. sich in Alkalien mit ebenfalls gelber Farbe. — Erwärmt man das Methylendioxydiaminopyrimidin mit Eg., bis der größte Teil in Lsg. gegangen ist, gibt dann 35%ig. *Formaldehydlsg.* und, sobald die Fl. klar geworden ist, sublimiertes FeCl₃ hinzu, so erhält man nach starkem Eindampfen ein Rohprod., das in NH₃ nicht völlig l. ist. Aus dem Filtrat fällt 25%ig. Essigsäure das schon von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1986; C. 98. II. 768) und TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3048; C. 1900. II. 1206) auf anderen Wegen gewonnene *3-Methylxanthin*, C₈H₈O₂N₄. Schneller rein kann man die Verb. erhalten, wenn man das aus der eingeengten essigsäuren Lsg. abgeschiedene Rohprod. unter Zusatz von Tierkohle mit verd. HCl kocht, das eisenhaltige Filtrat mit NH₃ übersättigt, aufkocht, von Fe(OH)₃ abfiltriert und mit verd. Essigsäure ansäuert. Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 300° dunkel färben, ohne zu schm.; in k. W. und A. wl., leichter in h. W.; ll. in SS. und Alkalien; der beim Eindampfen mit Chlorwasser verbleibende Rückstand färbt sich mit NH₃ purpurn; beim Abrauchen mit HNO₃ entsteht ein gelbliches Prod. Charakteristisch ist das Verh. gegen AgNO₃: Aus der ammoniakal. Lsg. der Purinbase fällt dieses Salz einen gallertartigen, gegen Hitze beständigen Nd.; aus der Lsg. der Base in verd. HNO₃ scheidet sich das Ag-Salz beim Erkalten in dünnen Nadeln aus, die sich beim Erwärmen oder 24-stünd. Stehen mit der Mutterlauge in Prismen verwandeln. — *3-Methyl-8-o-oxyphenylxanthin*, C₁₂H₁₀O₃N₄, wurde durch Oxydieren einer salicylaldehydhaltigen Eg.-Lsg. des *3-Methyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidins* mit FeCl₃ synthetisiert; in h. A. ll. Nadelchen. — Analog wurde aus *Valeraldehyd* das *3-Methyl-8-isobutylxanthin*, C₁₀H₁₄O₂N₄, gewonnen; Nadeln aus wenig Wasser.

Die *5-Benzalverb.* (II.) des *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidins* (I.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3053; C. 1900. II. 1207) kristallisiert aus der alkoh. Lsg. der Komponenten langsam in orangegelben Nadeln aus; F. 220° unter Zers.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. stark; wird von h. W. und SS. gespalten. — Geht bei längerem Erhitzen mit Benzaldehyd auf 180° in *1,3-Dimethyl-8-phenyl-7-benzylxanthin* (*8-Phenyl-7-benzyltheophyllin*) (III.) über, das, aus A. umkristallisiert, hellgelb gefärbt erscheint und bei 221° unter Zers. schm. — Die Oxydation der Benzalverb. II. mit FeCl₃ in A. führte zum *1,3-Dimethyl-8-phenylxanthin* (*8-Phenyltheophyllin*) (IV.); rhombische Täfelchen aus Eg.; verändert sich beim Erhitzen auf 300° nicht; unl. in W., A.; l. in w. Alkalien. — *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4-amino-5-o-oxybenzalaminyrimidin*, (CH₃)₂C₄O₃N₂(NH₂)(N:CH·C₆H₄·OH), aus I. und Salicylaldehyd in A.; gelbe Nadeln; zers. sich bei 142°; leicht in die Komponenten spaltbar. — Beim Erhitzen des o-Diamins mit 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd auf 180° entsteht dagegen,



neben in verd. NaOH unl. Stoffen, das *1,3-Dimethyl-8-o-oxyphenyl-7-o-oxybenzylxanthin* (*8-o-Oxyphenyl-7-o-oxybenzyltheophyllin*), C₂₀H₁₈O₄N₄. Gelbes kristallinisches Pulver aus wenig Eg.; schon in k. Alkalien (mit gelber Farbe) l. — Die gemein-

schaftliche Oxydation von Base I. und 2 Mol.-Gew. Valeraldehyd in alkoh. Lsg. mittels FeCl_3 ergab *1,3-Dimethyl-8-i-butylcanthin* (*8-Isobutyltheophyllin*), $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$; das Rohprod. mußte mit verd. H_2SO_4 bis zum Verschwinden des Aldehydgeruchs gekocht und das Filtrat von Unlös. mit NH_3 gefällt werden. Nadeln aus W.; F. 227° ; sll. in A., ll. in Eg., h. W. — Fügt man zur h. wss. Lsg. des *6-Oxy-2,4,5-triaminopyrimidins* (V.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1377; C. **1900**. I. 1273) die berechnete Menge Benzaldehyd, so fällt die *5-Benzalverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_5$, in gelben, bei 276° unter Zers. schm. Nadeln aus, die durch SS. leicht spaltbar sind und beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 180° in *8-Phenyl-7-benzylguanidin* (VI.) übergehen. Hellgelbe, in h. A. ll. Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 227—35. 27/1. [11/1.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) STELZNER.

W. B. Hardy, *Kolloidale Lösung. Die Globuline*. Es gibt drei Arten von kolloidalen Lsgg. Die ersten werden durch kleine Konzentrationen von Elektrolyten gefällt (Hydrosole der Metalle, SiO_2 und Al_2O_3), die zweiten werden durch Elektrolyte gar nicht beeinflusst (Albumin und Gelatine), die dritten sind nur in Ggw. von Elektrolyten stabil. Zur letzten Klasse gehören die *Globuline*. Globulin selbst ist in W. unl., doch löst es sich in SS. u. Alkalien auf. Reines Säureglobulin und Alkaliglobulin kann man durch Eindampfen einer konz. Lsg. u. Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 oder KOH darstellen. Ihre Lsgg. leiten den Strom, und das Globulin wird durch diesen transportiert; daher ist Globulin ein amphoterer Elektrolyt. Die kolloidalen, geladenen Teilchen unterscheiden sich jedoch merklich von den wirklichen Ionen. Ihre Molekulargröße ist von einer anderen Größenordnung als die des Lösungsmittels. Es ist daher zweckmäßig, sie als „Pseudoione“ zu bezeichnen.

Zu seinen eigenen Verss. benutzt Vf. zumeist Globulin aus Rinderserum. Der Punkt, an welchem Lsg. durch S. oder Alkali eintritt, ist nicht scharf bestimmbar, vielmehr ist der Übergang von einer undurchsichtigen Suspension zu einer klaren Lsg. ein stetiger. Die trübe Lsg. besteht aus 2 Phasen, von denen jede alle 3 Komponenten, Globulin, Elektrolyt und W. in variablen Verhältnissen enthält und daher als Lsg. zu bezeichnen ist. Zur Unters. des Einflusses verschiedener Elektrolyte wurden 2 Methoden angewendet: 1. wurden geringe Mengen Alkali oder S. zu einer Suspension hinzugefügt und der nicht gelöste Anteil durch Centrifugieren abgetrennt, 2. wurde der Betrag des Lösungsmittel bestimmt, der notwendig ist, einen bestimmten „Grad“ von Lsg. bei gegebenen Volumina zu erhalten. Zur Auflösung von 1 g trockenen Globulins sind ungefähr die gleichen Mengen der starken einbasischen SS. notwendig; Monochloressigsäure wirkt ebenso wie HCl u. HNO_3 ; von den schwachen Fettsäuren ist ein mit wachsender Schwäche zunehmender Betrag erforderlich; ebenso ist von H_2SO_4 , Wein- und Oxalsäure ungefähr das Doppelte wie von HCl zur Lsg. notwendig. Citronensäure u. Phosphorsäure haben den dritten Teil der lösenden Wrkg., Borsäure nur eine sehr geringe. Hieraus geht hervor, daß eine Salzbildung eintritt, welche bei den schwachen SS. durch Hydrolyse beeinträchtigt ist. Für Basen wurde ein analoges Ergebnis erhalten; NH_3 löst ebenso gut wie NaOH. Starke SS. lösen weniger Globulin als starke Basen. Temperaturerhöhung (von $2-40^\circ$) verstärkt die Hydrolyse, doch lösen sich die beim Erwärmen ausgeschiedenen Teilchen beim Abkühlen nur sehr langsam oder gar nicht auf. Reines Globulin reagiert sauer für Lakmus, färbt Phenolphthalein nicht und Methylorange kaum merklich. Möglicherweise ist die Rk. mit Lakmus auf CO_2 oder anderen Verunreinigungen zurückzuführen. Mit NaOH kann es unter Anwendung von Phenolphthalein scharf titriert werden. Methylorange wird beim Zusatz einiger Tropfen $\frac{1}{100}$ -n. HCl zuerst deutlich gelb gefärbt, u. die Farbe schlägt erst bei weiterem Zusatz in Rosa über. Die Differenzen

der Leitfähigkeitswerte für Alkaliglobulin nach der SACKUR'schen Berechnungsweise (Z. f. physik. Ch. 41. 672; C. 1903. I. 1499) zeigen, daß Globulin eine fünfbasische S. ist.

Der Grad der Hydrolyse von Alkali- und Säureglobulinen wurde bestimmt durch Messung seiner katalytischen Wirksamkeit auf die Verseifung von Methylacetat und die Rohrzuckerinversion. Die Verss. ergeben, daß der Säurecharakter der stärkere ist. SS. gegenüber verhält es sich wie eine Aminosäure; aus dem Verhalten gegen Basen kann geschlossen werden, daß es mehrere ersetzbare H-Atome besitzt und zur B. von sauren Sachen befähigt ist; das saure Ba-Salz scheint unl. zu sein.

Das Leitvermögen von Alkali- und Säureglobulin wurde bei 18° mit nicht-platinirten Elektroden bestimmt; das Leitvermögen der Suspension wurde von dem der Salze abgezogen, da es nicht zu vernachlässigen ist. Das Leitvermögen der Alkalisalze steigt mit wachsender Verdünnung viel weniger als das der Salze mit SS. Auch hieraus geht hervor, daß der Säurecharakter stärker ist als der basische. Das Alkali- und selbst das Ammoniumsalz scheint sehr wenig hydrolysiert zu sein. SACKUR hatte geschlossen, daß die hohe innere Reibung von Kaseinalkalilsgg. im wesentlichen durch den Gehalt an Kaseinionen bedingt ist; diese Annahme wurde bei den Globulinlsgg. bestätigt; denn eine Lsg. von Globulin in Neutralsalzen, in denen keine Globulinionen enthalten sind, hat eine viel geringere Viskosität als eine solche in freier S. oder Alkali; am grössten ist sie in Alkali, weil in ihr die meisten Ionen u. die geringste Hydrolyse vorliegen. Mit der Konzentration steigt die Viskosität ganz außerordentlich; man kann daher annehmen, daß in konz. Lsg. sich komplexe Ionen von solcher Gröfse bilden, daß die Homogenität der Lsg. aufhört, und die Fl. eine hohe innere Reibung erhält, wie sie einem heterogenen System charakteristisch ist.

Die spezifische Geschwindigkeit der Globulinionen wurde durch die Bewegung einer Grenze nach der Methode von WHETHAM (Phil. Transaction 1893. A. 337) direkt bestimmt. Bei 18° ist die Beweglichkeit von Essigsäureglobulin $23 \cdot 10^{-8}$ cm/sek., von HCl-Globulin etwa 10 u. von NaOH-Globulin $7,7 \cdot 10^{-8}$. Offenbar sind in der ersten Lsg. die von der Elektrizität transportierten Teilchen hydrolytisch abgespaltene, kolloidale Pseudoionen, die also eine grösere Beweglichkeit besitzen, als die wirklichen Ionen.

Die Salzglobuline sind Molekularverbb. von Globulin und Neutralsalzen; da sie durch einen Überschufs von W. unter Abscheidung von Globulin zersetzt werden, so sind sie nur bei Ggw. von viel Salz beständig; durch Verdünnung werden sie gefällt, und dies ist ein wesentlicher Unterschied gegen die Lsgg. in Säuren und Alkalien. Alkaliglobuline werden leicht durch Neutralsalze gelöst, Säureglobuline werden durch sie zersetzt. Diese Verhältnisse werden veranschaulicht durch die Gleichungen:



Fasst man die Globuline als Aminosäuren auf, so ist es wahrscheinlich, daß sich das Salz molekül an das N-Atom der Aminogruppe anlagert, daher kann Säureglobulin, dessen N durch das Säuremolekül abgesättigt ist, keine Salze binden. Im Serum sind keine Globulinionen enthalten. Möglicherweise entsteht das Globulin durch Zers. eines komplexen Proteids des Serums. (Journ. of Physiology 33. 251 bis 337. 30/12. 1905. Cambridge. Physiol. Lab.)

SACKUR.

Physiologische Chemie.

Angel Gallardo, *Die Eigenschaften der Kolloide und die dynamische Erklärung der Zellteilung*. Die bei der Zellteilung vor sich gehenden Prozesse werden auf die verschiedene elektrische Ladung der Chromosomen und des Cytoplasmas zurückgeführt. Zum Verständnis der Längsteilung der Chromatinfäden wird die Theorie von J. PERRIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 564; C. **1903**. II. 1102) über kolloidale Lsgg. herangezogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 228—30. [22/1.*])
RONA.

Vittorio Pavesi, *Vergleichende Studien über drei Arten einheimischer Papaverarten*. Verfasser gibt zunächst eine genauere morphologisch-anatomische Beschreibung von *Papaver Rhoeas* Linn., *P. dubium* Linn. und *P. hybridum* L. v. *Apululum* Ten. = *Argemonoides* Ces. Wie bereits O. HESSE gezeigt hat, findet sich *Rheadin* in fast allen Organen von *P. Rhoeas*, und zwar im Mittel zu etwa 0,005 g in den Wurzeln, 0,004 g in den Blättern und den Stengeln, 0,015 in den Blütenknospen, 0,025 in den Pistillen und 0,017 g in den fast reifen, grünen Kapseln; in den letzteren hält sich *Rheadin* ziemlich lange, auch nach eingetretener Reife, selbst nach dem Tode der Pflanze, in sehr labiler Bindung mit schwachen SS., bezw. Tanninen, in den trockenen Kapseln zum Teil in freiem Zustande. Die Samen sind fast frei von dem Alkaloid. Zur Extraktion des *Rheadins* wurden die betreffenden fein gepulverten Organe mit Kalkmilch zu einem Brei verrührt, an der Luft getrocknet, 2—3 Tage mit Ä. am Rückflusskühler extrahiert, das Alkaloid dem Ä. mit einer Natriumtartratslg. entzogen und mit NH_3 gefällt. Das *Rheadin* bildet dünne, doppelbrechende Nadeln, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$, die entgegen HESSE (LIEBIGS Ann. **140**. 146) erst bei 238—240° sich bräunen u. bei 245—247° schm. 1 l 95°ig. A. löst 1,5 g des Alkaloids, leichter l. in Bzl. und warmem Amylalkohol. Pt-Salz, $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{NHC})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Bei der bekannten Rotfärbung des *Rheadins* mit verd. H_2SO_4 oder HCl handelt es sich wahrscheinlich um die B. eines Gemisches von 2 N-haltigen Körpern. Daneben entsteht, besonders in der Wärme, wie schon HESSE gezeigt, das von diesem als Isomeres des *Rheadins* angesprochene *Rheagenin*. Bei längerem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren bilden sich nach Vf. noch außerdem allerlei Zersetzungsprodd. Das *Rheagenin* (aus A. umkristallisiert), F. 235—237,5°, erscheint in optischer Hinsicht u. besonders bezüglich des Brechungsvermögens, isomer mit dem *Rheadin*. Gegenüber den gewöhnlichen Alkaloidreagenzien ist letzteres empfindlicher als *Rheagenin*. 1 l 95°ig. A. löst 4 Tle. *Rheagenin*. Dieses gibt mit verd. HBr und mit Bromwasser ein beständigeres gelbes *Tribromid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{NBr}_3$ als das *Rheadin*. Beide Alkaloide geben dieselben Farbenrkk. z. B. mit konz. H_2SO_4 , mit den Reaktiven von ERDMANN, MARQUIS, FRÖHDE mit HNO_3 etc. Die von HESSE bereits angenommene *Mekonsäure* findet sich in geringer Menge in dem Milchsaft von *P. Rhoeas*.

Untersuchungen über *P. dubium*. Weit besser als morphologisch läßt sich diese Art von *P. Rhoeas* chemisch unterscheiden, da sie, wie Vf. bereits mitgeteilt (Rendiconti del R. Ist. Lomb. di. sc. e lett. [2] **38**. 117; C. **1905**. I. 826) *Aporhein* enthält. *Mekonsäure* scheint in etwas größeren Mengen in dieser *Papaverart* vorzukommen. — In *P. hybridum* sind anscheinend nur ganz minimale Mengen eines von *Rheadin* verschiedenen Alkaloids anzunehmen. — Andere Varietäten wie *P. strigosum*, *pinnatifidum*, *obtusifolium* u. *commutatum* stehen zwischen *P. Rhoeas* und *P. dubium*. (Estr. aus Atti del R. Ist. Bot. della Univ. di Pavia **9**. 1906. 45 S.; Sep. vom Vf.)
ROTH-Breslau.

G. André, *Über die Variationen der Phosphorsäure und des Stickstoffs in den*

Säften der Blätter gewisser Pflanzen. Vf. gibt weitere Daten (vgl. S. 480) über den Gehalt an Phosphorsäure und an Stickstoff in den Säften der Blätter des Mohns u. vom Pyrethrum. Das Verhältnis der Gesamtphosphorsäure in dem Saft der Blätter vom Pyrethrum, der 100 Teilen der Trockensubstanz entspricht, zu der Gesamtphosphorsäure in 100 Teilen Trockensubstanz ist im Maximum $^{67}/_{100}$, und dieses Verhältnis zeigt, im Gegensatz zu den Mohnblättern, während der beobachteten Vegetationsperiode nur geringe Schwankungen. Im letzten Falle ist das erwähnte Verhältnis $^{60}/_{100}$, wenn die Blütenknospen noch nicht erschienen sind, es steigt auf $^{70}/_{100}$ im Moment ihres Auftretens und sinkt auf $^{50}/_{100}$, wenn die Blütenbildung vollendet ist. Das Verhältnis des Gesamt-N der Blattsäfte, 100 Teilen Trockensubstanz entsprechend, zu dem Gesamt-N in 100 Teilen Trockensubstanz ist nahezu konstant $^{86}/_{100}$. Es besteht also keine absol. Beziehung zwischen der Wanderung des Stickstoffs u. der der Phosphorsäure. Diese scheint bei einer annuellen Pflanze, wie dem Mohn, schneller aus den Blättern zu wandern als der Stickstoff. Dies wird auch deutlich, wenn man das Verhältnis der Gesamtphosphorsäure des Saftes und den Gesamt-N desselben Saftes einerseits und das der Gesamtphosphorsäure des Saftes und des l. „Amino-N“ (der nach Entfernung der koagulablen Eiweißkörper in der Lsg. zurück bleibt) andererseits nimmt. Die Zahlen sind bezw. $^{130}/_{100}$ und $^{102}/_{100}$ anfangs und sinken auf $^{83}/_{100}$ und $^{100}/_{100}$ zur Zeit der vollendeten Blütenbildung des Mohns. — Die Phosphorsäure der im Saft der Mohnblätter präexistierenden Phosphate beträgt übrigens etwa 95 % der Gesamtphosphorsäure dieses Saftes in den letzten Stadien der Entwicklung. Dieses Verhältnis ist ein wenig niedriger bei den Blättern des Pyrethrum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 226—27. [22/1.*])

RONA.

B. Lépine und Boulud, Über die Glucuronsäure der Blutkörperchen. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1037; 141. 175 und 453; C. 1903. II. 127; 1905. II. 689 und 1188.) In Fortsetzung der früheren Unterss. zeigen Vff., daß die von den Blutkörperchen am meisten entfernte Schicht des Serums keine vor dem Erhitzen reduzierende Glucuronsäureverb. enthält; die tiefer liegende Schicht enthält eine geringe Menge davon. Der geringere Gehalt der letzteren an Zucker — im Vergleich mit der oberen Schicht — ist auf die glykolytische Wrkg. der benachbarten Blutkörperchen zurückzuführen. Die obere Schicht der Blutkörperchen ist infolge der Befeuchtung mit Serum reicher an Zucker als die tiefere, hingegen ist sie ärmer an Glucuronsäure, da die Glykolyse derselben, infolge der Anwesenheit der weissen Blutkörperchen in dieser Schicht intensiver ist. In wenigen Ausnahmefällen ist die Glykolyse in den Blutkörperchen während des Centrifugierens intensiv genug, um die Glucuronsäure ganz zum Verschwinden zu bringen. Andererseits kann, wie zwei Beispiele zeigen (cf. Original), während der Dauer des Centrifugierens auch Glucuronsäure gebildet werden. Bei der Beurteilung der Menge der Glucuronsäure muß daher die nachträgliche Zerstörung oder B. dieser S. in Betracht gezogen werden, wie auch die Anwesenheit von Serum bei den roten Blutkörperchen. In den Blutkörperchen des venösen Blutes des Menschen ist die Menge der Glucuronsäure, anscheinend der bei den Hunden gefundenen, gleich. (In zwei Fällen 21, bezw. 25 % der reduzierenden Substanzen.) Wird das Blut in einer in Eis gekühlten Röhre aufgefangen, so enthält das Serum im allgemeinen keine Glucuronsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 196—99. [22/1.*])

RONA.

L. Van Itallie, Über Blutkatalasen. Katalasen sind im Pflanzen- und Tierreich verbreitete Enzyme, die im Stande sind, H_2O_2 in Sauerstoff u. W. zu spalten. Über die Beständigkeit der im Blut von Mensch u. Tieren vorhandenen Katalasen gegen höhere Temperatur bestehen Widersprüche, zu deren Entscheidung Vf. je 5 ccm verschiedener Blutarten in einer Verdünnung 1:1000 $\frac{1}{2}$ Stde. auf 63° er-

wärmte, dann auf 15° abkühlte und mit 3 ccm einer 1% ig. neutralen H₂O₂-Lsg. mischte. Blut von Menschen und Affen (*Macacus cynomolgus*) entwickelte Sauerstoff, enthielt also noch Katalase, Blut von Pferden, Rindern, Schweinen, Ziegen, Schafen, Kaninchen, Ratten, Hasen, Hühnern, Tauben, Knochenfischen u. Fröschen war durch das Erwärmen gegen H₂O₂ wirkungslos geworden. Selbst eine so ansehnliche Menge Katalase, wie sie in der Leber des Frosches vorhanden ist, verliert durch den Prozeß alle Kraft. Vf. hat auch den zeitlichen Verlauf der Abschwächung der Katalase unter den angegebenen Bedingungen verfolgt, eine Tabelle darüber aufgestellt und die Kurven gezeichnet. 5 ccm Menschenblut 1:1000 zers. während 90 Min. in einer 1% ig. H₂O₂-Lsg. bei 15° nach 0 Min. Erwärmung auf 63° 107,8 mg H₂O₂, nach 110 Min. 1,4 mg H₂O₂, Affenblut nach 0 Min. 107,3, nach 100 Min. 2,9 mg H₂O₂, arterielles Pferdeblut nach 0 Min. 66,6, nach 10 Min. 0 mg H₂O₂, venöses nach 0 Min. 43,9, nach 10 Min. 0 mg H₂O₂, Rinderblut nach 0 Min. 20,7, nach 30 Min. 0 mg H₂O₂, Ziegenblut nach 0 Min. 8,8, nach 25 Min. 0 mg H₂O₂, Taubenblut nach 0 Min. 0,7, nach 5 Min. 0 mg H₂O₂. Eigenartig ist, daß auch hier wieder, wie bei den Blutproben nach UHLENHUTH u. nach NEISSER u. SACHS die Blutsorten von nahe verwandten Tieren (Mensch und Affe) eine Beziehung des katalytischen Vermögens zeigen, sowohl in der absol. Kraft, als auch in dem vermehrten Widerstand gegen Temperaturerhöhung. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 27—32. 13/1. 1906. [Dez. 1905.] Utrecht.) LEIMBACH.

L. Van Itallie, *Die Unterscheidung eiweißhaltiger Körpersäfte*. Nachdem die mikroskopische, chemische und spektroskopische Unters. gezeigt hat, daß man es mit Blut u. nicht mit anderen Körpersäften (Sperma, Milch) zu tun hat, zieht man die verdächtigen Flecken mit W. bei Zimmertemperatur aus und untersucht den Auszug auf sein Verhalten gegen H₂O₂ vor und nach dem Erhitzen auf 63° (vgl. voranst. Ref.). Die Katalasenrk. kann auch zur Unterscheidung von Frauen- und Kuhmilch dienen. Kuhmilch, die $\frac{1}{2}$ Stde. auf 63° erhitzt worden war, zers. H₂O₂ nicht mehr, während Frauenmilch, die unerhitzt 24,8 ccm Sauerstoff lieferte, nach 15 Min. langem Erhitzen auf 63° 18 ccm Sauerstoff lieferte, nach 45 Min. 7,5 ccm, nach 60 Min. 4,0 ccm. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 33—35. 13/1. 1906. [Dez. 1905. Utrecht.) LEIMBACH.

Léon Meunier, *Über die „Kaumittel“ in der stomacalen Therapie*. Vf. untersuchte die Wrkg. der namentlich in Amerika sehr verbreiteten Kaumittel (chewing gum, pepine gum u. a. m.) auf die Verdauung und konnte infolge der Vermehrung der Speichelsekretion bei dem Gebrauche dieser Mittel eine bedeutende Begünstigung der Verdauung der Stärke konstatieren. In Fällen von Hyperacidität, wo die Stärkeverdauung leidet, können die Kaumittel mit Erfolg angewendet werden. (Bull. des sciences pharmakolog. 13. 23—28. Jan.) RONA.

Georg Rosenfeld, *Über die Entstehung von Fett aus Kohlehydraten*. Die Verss. ergaben, daß kein inneres Organ der Sitz der Fettbildung aus Zucker sein kann. Das Fett muß sich aus Kohlehydraten im Unterhautgewebe an der Ablagerungsstelle bilden; es scheinen die Zellen des Paniculus die Aufgabe der Synthese des Fettes aus den Kohlehydraten zu haben. Dafür kann auch angeführt werden, daß das Venenblut bei Gänsezuckernast sehr fettreich (1,5%) getroffen wird. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. [2. Hälfte.] 38—39. 23/11. 1905. [18. bis 24/9.* 1904. Breslau.] Breslau.) PROSKAUER.

J. Tissot, *Experimentaluntersuchungen über die Mengenverhältnisse des im Organismus enthaltenen Chloroforms während der Chloroformanästhesie*. Bei schneller

Anästhesie kann die im arteriellen Blut enthaltene Menge Chlf. 70—80 mg auf 100 ccm Blut erreichen; je langsamer die Anästhesie verläuft, desto geringer wird die zur Hervorbringung der Narkose nötige Menge: 34—35 mg Chlf. auf 100 ccm arteriellen Blutes der sehr langsam, 43—45 mg der mit mittlerer Geschwindigkeit narkotisierten Tiere. Was die tödliche Dosis bei der Chloroformnarkose anlangt, so ist die im Blute gefundene Chloroformmenge — die bei Eintritt des Todes, je nachdem das Tier schnell oder langsam vergiftet wird, sehr wechselnde (55—70 mg auf 100 ccm Blut) Werte hat — allein nicht maßgebend für die Feststellung derselben. Nicht im Blute, sondern im Gehirn ist die tödliche Dosis zu suchen. Gefunden wurden in 5 Verss. folgende Mengen Chlf. (in mg): In 100 g Gehirn nach dem Herzstillstand 48,03, 67,7, 64,8, 57,1, 48,6; in je 100 ccm arteriellem Blut bei Eintritt des Todes 56,05, 105,2, 77,1, 60, 60,3; in venösem bei Eintritt des Todes 51,7, 57,3, 47,5, 46,5, 60,3; im Blut des linken Herzens nach dem Herzstillstand 51,7, 76, 47,7, 53,4, 42,7. — Vf. fand außerdem, daß das Gehirn eine größere Menge Chlf. als die anderen Gewebe fixiert. Auf 100 g Gewebe kamen z. B. bei dem arteriellen Blut (im Moment des Herzstillstandes) 50,7 mg, im Gehirn 48,7 mg, in der Leber 25,8 mg, im Muskel 27,9 mg, in Fettgeweben 20,6 mg. Hinsichtlich der Chloroformmenge während des narkotischen Schlafes ist hervorzuheben, daß die Wrkg. des Chlf. von der Dauer der Einw., der Chloroformmenge im Gehirn und der Schnelligkeit der Blutzirkulation, nicht aber von der Chloroformmenge im arteriellen Blute abhängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 234—37. [22/1.*])

RONA.

J. Jacobsen, *Zur internen Wirkung von Formaldehyd*. Die Verb. des Formaldehyds mit indifferenten organischen Stoffen, z. B. mit Milchzucker, sind frei von Ätzwrkkgg. Einem 12 kg schweren Hund wurden täglich mit dem Futter 160 g einer 2% ig. Verb. von Formaldehyd mit Milchzucker gegeben, im ganzen 1600 g der letzteren, entsprechend 32 g CH_2O . Im Urin ließen sich 27,4% des eingeführten CH_2O direkt, weitere 3,6% im Destillat wiederfinden; es geht demnach etwa $\frac{1}{4}$ von dem verfütterten CH_2O direkt in den Harn über, $\frac{1}{10}$ ist mit NH_3 zu Hexamylentetramin verbunden. Der weitaus größere Teil unterliegt der Oxydation zu Ameisensäure u. CO_2 , ein anderer Teil wird, vielleicht an Eiweiß gebunden, in der Blutbahn kreisen.

Tiere, welche Diphtherietoxin, mit Formaldehyd gemischt, erhielten, blieben am Leben. Weitere Verss. nach dieser Richtung sind im Gange. In der Diskussion macht WEINTRAUD, Wiesbaden, darauf aufmerksam, daß CH_2O sich mit Harnsäure zu einer l. Verb. vereinige u. daher die interne Wrkg. von CH_2O von Bedeutung für die Therapie werden könne. — Ähnlich sprechen sich MÜLLER (München) und P. ROSENBERG (Berlin) aus. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. [2. Hälfte.] 32. 23/11. 1905. [18. bis 24/9.* 1904. Breslau.] Berlin.) PROSKAUER.

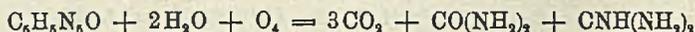
L. Camus, *Wirkung von Hordeninsulfat auf die Cirkulation*. Im weiteren Verfolg seiner Unterss. über das Hordeninsulfat (S. 566) berichtet Vf. in dieser Mitteilung über die Wrkg. dieses Alkaloids auf die Zirkulation. Kleine Mengen (etwa 0,001 g Substanz pro kg Tier — Hunde oder Kaninchen — intravenös injiziert) rufen infolge Reizung des Vaguscentrums Verlangsamung des Herzschlages, Vergrößerung des Pulses mit nur geringer Steigerung des Blutdruckes hervor, während größere Dosen (0,01—0,1 g pro kg Tier) das Vaguscentrum lähmen, der Puls wird schneller und kleiner und der Blutdruck steigt bedeutend. — Die Dauer der Wrkg. ist vorübergehend und wechselnd je nach der injizierten Dosis. Bei wiederholten Injektionen ziemlich hoher Dosen konnte in einigen Fällen verlängerte Wrkg. auf den Blutdruck beobachtet werden. — Bei innerlicher Einführung von 0,01 und 0,11 g pro kg Tier von Hordeninsulfat wurde der Blutdruck nur unbedeutend

modifiziert; eine 1 g enthaltende Lsg. (pro kg Tier) bewirkt eine Erhöhung des Blutdruckes mit Pulsbeschleunigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 237—39. [22/1.*]). RONA.

Mohr, *Über die Beziehungen zwischen Fett- u. Kohlehydratgehalt des Organismus bei der Phosphorvergiftung*. In Ergänzung des früheren Referates (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 1. 184; C. 1905. I. 1174) sei hier angeführt, daß die Tierverss. bei Phosphorvergiftung eine hochgradige Verarmung an Glykogen der Leber sowohl, als auch an Gesamtglykogen ergaben. Daraus folgt ein Mehrverbrauch an Kohlehydrat im speziellen und zusammen mit dem vermehrten Eiweiß- und Fettumsatz ein Mehrverbrauch von Brennmaterial überhaupt. Bei der Phosphorvergiftung ist die Fettinfiltration der Leber ein Vorgang von reparatorischem Charakter. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. [2. Hälfte.] 34—35. 23/11. 1905. [18. bis 24/9.* 1904. Breslau.] Berlin.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Ulpiani u. M. Cingolani, *Über die Gärung von Guanin*. Das Bakterium der Harnsäure (vgl. Vff. Gaz. chim. ital. 33. II. 93. 98; 34. II. 377; C. 1903. II. 1287; 1905. I. 687) greift Guanin nicht an, doch wird dieses von einem besonderen Bakterium zers., das Vff. aus Taubenmist isolieren konnten. Trotz der äußeren Ähnlichkeit der beiden Bakterien übt jede eine spezifische Wirkung aus, so daß der das Guanin vergärende Mikroorganismus Harnsäure nicht angreift u. sich auch nicht in Kulturen mit Harnsäure entwickeln kann. Die Zers. des Guanins verläuft nach dem Schema:



unter B. von CO_2 , Harnstoff u. Guanidin, ohne daß bisher allerdings diese Gärungsprodd. quantitativ nachgewiesen werden konnten.

Die Isolierung des Bakteriums des Guanins geschah in der früher (l. c.) angegebenen Weise, indem Taubenmist in W. mehrere Tage stehen gelassen, dann in Gefäße mit demselben sterilisierten Material und schließlich in Röhren mit einer gesättigten Guaninlsg. und Spuren von Salzen (Na_2HPO_4 , NaCl u. K_2SO_4) gebracht wurde. Nach 24 Stdn. trübte sich bereits die Fl., und nach 2—3 Tagen zeigte sie nicht mehr die bekannte Rk. von Guanin beim Eindampfen der Lsg. zur Trockne in der Porzellanschale nach Zusatz von etwas HNO_3 — gelber Rückstand, der sich mit einigen Tropfen KOH rot färbt. Das auf Agar isolierte Bakterium vergor bei 33—35° eine gesättigte Guaninlsg. vollständig in 2—3 Tagen. Der neue Mikroorganismus gehört ebenfalls den Coccusbacillen an, ähnelt dem Bakterium der Harnsäure, ist wie dieses leicht beweglich, färbt sich mit Fuchsin (ZIELHSche Fl.) und Gantianviolett, widersteht aber nicht der Entfärbung nach der GRAMschen Methode. Bezüglich der verschiedenen Kulturverss. auf Agar-Agar, Gelatinen, Brühen, Peptonen etc. sei auf das Original verwiesen. Quantitativ ließen sich die Gärungsprodd. CO_2 , Harnstoff u. Guanidin, identifiziert durch sein Pikrat, $\text{CH}_5\text{N}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, F. 276°, bisher nicht nachweisen. Wahrscheinlich handelt es sich, wie bei der Gärung der Harnsäure, um 2 Prozesse, einen hydrolytischen, durch den die beiden Seitengruppen des Guaninmoleküls als Guanidin u. Harnstoff u. einen oxydativen, durch den die mittlere Gruppe $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-$ vollständig zu CO_2 verbrannt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 596—600. 3/12.* 1905.) ROTH-Breslau.

W. Henneberg, *Giftwirkung der Ameisensäure auf verschiedene Pilze*. Behufs

Prüfung der Giftwirkung der Ameisensäure wurden sterilisierte Maischen (Roggen-, Gersten-, Malz- u. Kartoffelmalschen) mit verschiedenen Mengen Ameisensäure versetzt u. unter den günstigsten Bedingungen der Aussaat, Temperatur etc. mit verschiedenen Reinkulturen, die in der Brennerei u. Hefefabrik eine Rolle spielen, geimpft. Am meisten empfindlich gegen Ameisensäure — schon bei 0,04% hörte die Entw. auf — erwiesen sich *Kahmhefe* (*Mycoderma* a. Hbg.) und *Heubacillus*; dann folgen *Essigbakterien* (0,06% keine Entw.), *Kulturmilchsäurebacillus* (0,15% keine Entw.), *Kugelbakterien* (0,15% keine Entw.), *wilde Milchsäurebacillen* (0,17%) u. *Kulturhefen* (0,2% keine Entw.). Eine mehr oder weniger starke Abschwächung tritt schon bei geringerer Konzentration ein. So wird die Milchsäurebildung von dem *Brennereimilchsäurebacillus* u. *B. Buchneri* (schädliche Art) schon bei 0,04%, die Entw. des *Pediokokkus* und der *Kulturhefe* bei 0,08% gehemmt. Bei den Verhältnissen der Praxis entsprechenden Verss. ohne Reinkulturen wurden bei 0,04% *Buttersäurebacillen* und *Streptokokken*, bei 0,15% *Fruchtätherhefen* in der Entw. völlig verhindert; bei 0,04% wird *Oidium lactis* stark gelähmt. Die *Kulturhefe* ist bei 0,17% zunächst von allen übrigen fremden Organismen getrennt, d. h. in Reinkultur vorhanden; bei 0,25% war dies bei den meisten Verss. während der ganzen Versuchsdauer der Fall. Eine Probe in Würze gebracht, läßt die Bakterien sofort aufkommen. — Nach den Verss. ist die Kulturhefe am meisten widerstandsfähig gegen Ameisensäure. Durch Anpassung könnte diese Fähigkeit sicherlich noch mehr entwickelt werden, so daß Ameisensäure als Antiseptikum in der Brennerei u. Hefefabrik Anwendung finden dürfte. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 29. 34—35. 1/2. Techn. wiss. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe.)

ROTH-Breslau.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Donatien Labbé, *Die Sterilisierung der Luft durch Ozon*. Ozon besitzt, wie Vf. schon vor längerer Zeit dargelegt hat, nicht nur eine bemerkenswerte Wirkungskraft auf das Oxyhämoglobin des Blutes derart, daß es die Mengen desselben in raschem Verhältnis vermehrt, sondern es hat auch vermöge seiner oxydierenden Fähigkeiten einen hohen Grad der Wirksamkeit auf die in der Luft enthaltenen Bakterien. Vf. hat darüber erläuternde Verss. angestellt. Als Ozonerzeuger diente der App. von OTTO. Die nötige Menge Ozon zur Erzeugung einer vollständig keimfreien Luft beträgt pro cbm 10 mg. Das Verf. ist einfach u. billig. Nach Ansicht des Vfs. verdient diese Methode der Luftsterilisierung hohe Beachtung und allgemeinen Einführung. (Revue générale de Chimie et appl. 8. 387—89. [24/12. 1905].)

HÖNIGSBERGER.

Fritz Krull, *Das Just-Hatmakersche Verfahren zum Trocknen von Milch*. Vf. gibt eine eingehende Beschreibung des JUST-HATMAKERSchen Verf. (vergl. MÜNTZ S. 384) und hebt die großen wirtschaftlichen Vorteile der so ermöglichten Verwertung von Vollmilch und Magermilch als Milchpulver hervor. Dieses Milchpulver ist sehr lange haltbar und erleidet in geschlossenen Gefäßen an einem trockenen Orte aufbewahrt, keinerlei Veränderung. Es ist vollkommen steril. Die aus dem Hatmakerschen Milchpulver hergestellte Milch ist vorzüglich verdaulich und erzeugt keinerlei Beschwerden und Unzuträglichkeiten. Der Verkaufspreis des Milchpulvers ist heute schon nicht höher, als der von guter normaler Milch. Eine für die Volksernährung und die Milchverwertung höchst wichtige Frage, nämlich die der Verwertung der Magermilch, findet durch das HATMAKERSche Verf. der Milchtrocknung ihre vollständige Lag. (Milch-Ztg. 35. 25—28. 20/1. Paris.)

WOY.

F. Reifs u. Chr. Busche, *Über die Herstellung von Sahne mit einem willkürlichen*

Prozentsatz Fett. Von einigen größeren Milchhandlungen Berlins wird Sahne mit zugesichertem Fettgehalt geführt und zwar Schlagsahne mit 30%, Kaffeesahne und saure Sahne mit 15% Fett. Die Bereitung dieser Sahnesorten mit feststehendem Fettgehalt macht keine Schwierigkeiten, wenn die Zentrifugensahne fetter als mit 30 bzw. 15% abgenommen und durch Zusatz von Voll- oder Magermilch zur Schlag- und Kaffeesahne, von gesäuerter Voll- oder Magermilch bzw. Buttermilch zur sauren Sahne korr. wird. Bezüglich der Frage, ob Voll- oder Magermilch zu diesem Zwecke angezeigt sei, ist die Vollmilch deshalb vorzuziehen, weil sie dem Rahm an Fettgehalt näher steht als Magermilch und somit eine innigere und homogenere Mischung verbürgt. Der nötige Zusatz von Voll- oder Magermilch berechnet sich nach der Formel $\alpha = \frac{F_1 - F_2}{F_3 - F_2}$, worin F_1 den ursprünglichen % Fettgehalt der Zentrifugensahne, F_2 den Fettgehalt der zugesetzten Milch, F_3 den einzustellenden Fettgehalt der Sahne bedeutet. Vff. geben eine Tabelle zur Verdünnung der Sahne. (Milch-Ztg. 35. 28—29. 20/1. Berlin.)

WOY.

Paul Mumme, *Obergärige Biere im allgemeinen und Danziger Jopenbier im besonderen.* Vff. hebt die Vorzüge des obergärigen Bieres hervor, gibt die technischen und analytischen Unterschiede von ober- und untergärigen Bieren und beschreibt dann Darst., Eigenschaften und Verwendung von Danziger Jopenbier, einem hochkonz., obergärigen Bier, von an Portwein erinnerndem Geruch und Geschmack, das oft eine zweijährige Lagerzeit durchmacht; eine Analyse ergab Alkohol 3,52%, wirklicher Extrakt 45,4%, scheinbarer Extrakt 43,20%, berechnete Stammwürze 49,94%, scheinbaren Vergärungsgrad 13,49%, wirklichen Vergärungsgrad 9,81%; es wird als Kräftigungsmittel für schwächliche Personen, als anregendes Genussmittel zu Speisen und als Arzneimittel verwendet. (Wechschr. f. Brauerei 23. 13 bis 16. 13/1.)

BLOCH.

Pharmazeutische Chemie.

N. Schoorl und L. M. Van den Berg, *Der Einfluss des Gasglühlichtes auf einige pharmazeutische Präparate.* Vff. haben untersucht, welche Veränderungen einige pharmazeutische Präparate erleiden, wenn sie in teils weissen, teils braunen, sog. anaktinischen Gläsern sorgfältig eingeschlossen in einer vor Sonnenlicht geschützten Kammer, 10 cm von einem Gasglühlicht entfernt, bei ca. 40° aufbewahrt werden. Die Expositionszeit betrug bis zu 478 Stdn. *Chlf.* blieb unter allen Umständen unzers. *Bromoform* blieb in braunem Glas unverändert, in weissem Glas färbte es sich durch Brom gelb und gab saure Rk. infolge B. von HBr. *Jodoform*, in trockenem Zustande, verhielt sich ebenso u. schied nur im weissen Glas etwas Jod ab, in 5%ig. alkoh. Lsg. aber war die Zers. des Jods in weissem Glas bis zur Dunkelfärbung der Lsg. fortgeschritten, in dem braunen Glas nur etwas weniger weit, in beiden jedenfalls bedeutend weiter, als wenn man die Lsg. ohne Lichteinfluss unter sonst gleichen Bedingungen hielt. Entfernte man die Reagierröhrchen auf 2—3 m von der Lichtquelle, so war auch dann noch die Wrkg. deutlich zu beobachten. Auch *Chloralhydrat* gab nach einiger Zeit, wiewohl schwache HCl-Rk. *Resorcin* u. *Pyrogallol* zeigten nur da eine Farbveränderung, wo die Kristalle die Glaswand berührten, so dass die Vermutung nahe lag und durch einen Kontrollvers. im Dunkeln an Wahrscheinlichkeit gewann, dass es der Einfluss des Lichtes zusammen mit der alkal. Rk. der Glaswand ist, der hier wirkt. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 47—49. 20/1. 1906. [Juli 1905.] Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

J. Ziegler, *Zum Acetonnachweis in Spirituspräparaten*. Vf. hat das Verf. von ESCHBAUM (S. 262) bei Spiritus caeruleus, camphoratus, formicarum, sinapis, saponatus, russicus, Tinctura aloes, arnicae und rathaniae nachgeprüft. Die Methode erwies sich bei allen Präparaten als völlig zuverlässig, mit Ausnahme von Tinct. aloes. Diese Tinktur lieferte bei der Behandlung mit überschüssigem Bleiessig ein rötliches Filtrat, in dem die Violettfärbung nicht immer mit Sicherheit zu erkennen war. (Apoth.-Ztg. 21. 72. 27/1. Borgholzhausen.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Mitlacher, *Eine neue Verfälschung von Cortex Frangulae*. Vf. berichtet über eine aus Bosnien stammende Verfälschung der Frangularinde, in der wahrscheinlich die Rinde von Rhamnus carniolica A. KERN vorliegt. Die jungen Rinden dieser Rhamnusart zeigen mit denjenigen der echten Rhamnus Frangula eine außerordentlich große Ähnlichkeit. Eine chemische Unters. der Rinde soll folgen. (Z. Österr. Apoth.-V. 44. 4—7. 6/1. Wien. Pharmakogn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Van der Wielen, *Extractum chinae fluidum*. Nachdem die zur Zerlegung der in der Chinarinde vorhandenen organischen Salze erforderliche Menge HCl in der früher (Pharmaceutisch Weekblad 40. 638; C. 1903. II. 736) ermittelt worden ist, gestaltet sich die Darst. des Chinaextraktes wie folgt. 100 g Chinarindenpulver maceriert man 4 Stunden mit 400 ccm W., 10 g Glycerin und $\frac{3}{4}$ der berechneten Salzsäuremenge, gibt die M. in einen Perkolator, läßt abtropfen, perkoliert den Rückstand mit weiteren 400 ccm W., dem der Rest der HCl zugesetzt worden ist, und setzt dann die Perkolatation so lange mit W. fort, bis im abtropfenden Perkolat durch 10%ig. Sodalsg. keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Das Perkolat wird ununterbrochen mit Hilfe des HAGERschen Dunstsammlers bei höchstens 70° oder aber im Vakuum auf 90 g eingedampft, im Rückstand der Alkaloidgehalt bestimmt und das Extrakt derart mit A., W. und Glycerin gemischt, daß es 5% Alkaloid, 10% A. und 10% Glycerin enthält. — Ein gutes Chinaextrakt soll eine klare, braunrote Fl. sein, die sich beim Lösen in W. nicht oder nur wenig trübt, welche Trübung nach Zusatz von wenig HCl verschwindet. Die wss. 10%ig. Lsg. soll gegen Kongopapier nicht sauer reagieren. (Apoth.-Ztg. 21. 46—47. 17/1. Amsterdam.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. Van't Hoff u. W. C. Blasdale, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XLV. Das Auftreten von Tinkal und oktaedrischem Borax*. Die für Tachydril neu eingeführte graphische Darst. (S. 75) erlaubt auch in die durch das Ansteigen der Verzögerungen noch schwierigeren Verhältnisse der Boratvorkommnisse einen Gesamteinblick. Es handelt sich um die Borate von K, Na, Ca und Mg, sowie ihre Kombinationen. Da sich die Unters. auf die gleichzeitige Mitwesenheit von NaCl beschränkt, kommt die Ggw. von K-Borat nicht in Betracht; denn es setzt sich sowohl bei 25° als bei 83° mit NaCl in Na-Borat und KCl um. Damit ergibt sich für das Auftreten von Borax u. den anderen Boraten bei 25° ein einfaches Schema, in dem eine rote Linie die Felder von Thenardit (Na_2SO_4), Glaserit und KCl so teilt, daß sich unter ihr die Lsgg. mit mehr Borsäure (richtiger B_2O_3) als Mg befinden, an die sich dann ein Gebiet der Boraxsättigung anschließt, während über ihr umgekehrt das Gebiet der kaum l. Mg-Borate und Doppelborate mit mehr Mg als Borsäure liegt. Die Ca-Borate u. Doppelborate haben ein Gebiet arm an Mg, reich an Ca unterhalb dieser Linie und rechts von der in der Tachydrilabhandlung (S. 75) erwähnten roten Linie.

Bis 83° ändert sich das Schema über der roten Grenzlinie in der früher angegebenen Weise, unter ihr tritt oktaedrischer Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, an Stelle des gewöhnlichen, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Zus. der Lsgg. bei 25°:

Sättigung an Borax, Chlornatrium und	In Molekülen auf 1000 Moleküle H_2O			
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Chlorkalium	54	—	—	1,01
Natriumsulfat	45,4	19,6	—	1,39
Natriumsulfat	49,7	—	12,5	1,07
Chlornatrium und Glaserit	44,8	18,4	4,5	1,46
Natriumsulfat und Glaserit	43,5	9,2	14,6	1,18

Die Umwandlungstemperatur des Borax mit $10\text{H}_2\text{O}$ (Tinkal) in oktaedrischen Borax mit $5\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Dilatometerverss. bei 60° gefunden, die höchste Temperatur, bei der in natürlichen Ausscheidungen Tinkal auftreten kann, liegt unweit 39°, wie thermometrische Verss. über die Umwandlung des Dekahydrats bei Ggw. von NaCl zeigen, die tiefste Temperatur für die B. des Pentahydrats ist dilatometrisch bei 35,5° bestimmt worden.

Zus. der Lsgg. bei 83°:

Sättigung an Pentahydrat, Chlornatrium und	In Molekülen auf 1000 Moleküle H_2O			
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Chlorkalium	50,5	—	—	8,9
Natriumsulfat	33,1	39,5	—	19,1
Natriumsulfat	52	—	8,8	10,1
Chlorkalium und Glaserit	29,1	40,5	4,6	19,7
Natriumsulfat und Glaserit	30,7	20,9	10,9	13,5

Borax kann unabhängig von der Temperatur von NaCl , KCl , Na-Sulfat und Glauberit begleitet sein. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 1086 bis 1090. [21/12.* 1905.])

LEIMBACH.

E. Tacconi, *Datolith von Buffaure (Fassatal)*. Vf. hat an der Kontaktstelle von Porphyrit u. Melaphyr mit Triaskalk auf dem Westabhang des Monte Jumella ein Vorkommen von Datolith entdeckt, das dem von der Seisser Alp ähnelt. Das Mineral ist begleitet von Calcit und Prehnit. Die Flächen der (farblosen, glänzenden) Kristalle werden aufgezählt. Die Winkel stimmen mit den RAMELSBERG'schen Angaben. Vf. unterscheidet zwei Typen, einen tafelförmigen, der hauptsächlich nach $\{101\}$ ausgebildet ist, und einen prismatischen. Die D. ist bei 14° 2,993. Die Zus. ist SiO_2 35,98%, CaO 36,35%, H_2O 5,84%, B_2O_3 (aus der Differenz) 21,83%. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 705—8. [17/12. 1905.*] Pavia. Lab. f. Mineralogie. Univ.)

W. A. ROTH-Berlin.

W. P. Jorissen, *Der Chlorgehalt von Regenwasser*. Die von KNIPSCHER (S. 395) ausgesprochene Ansicht, daß ein Regenwasser mit 10—25 mg Cl_2 im Liter möglicherweise, mit über 25 mg Cl_2 sicher verunreinigt ist, trifft für die Gegenden an der Nordsee, wie dies auch schon von NONHEBEL gezeigt worden ist, nicht zu. Aus 92 Verss., die Vf. angestellt, ergibt sich dort ein Mittelwert von 29,6 mg Cl_2 im Liter, wobei aber die Resultate von 2 Bestst. in denen 880, bezw. 1090 mg NaCl im Liter ermittelt worden, vorläufig noch außer Rechnung gelassen worden sind. (Chemisch Weekblad 3. 42—43. 20/1. [Jan.] Helder.)

LEIMBACH.

Analytische Chemie.

H. Rebenstorff, *Eine Senkwage mit Centigrammspindel* hat Vf. als bequem zu handhabenden Ersatz für das NICHOLSONSche Gewichtsaräometer konstruiert. Der App. ist mit Ausnahme des abnehmbaren Nickelblechstäbchens ganz aus Glas hergestellt und ist mit einem Skalenrohr versehen, an dem die Centigramme der jeweiligen Belastung abgelesen werden können. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 19. 10 bis 14. Januar. Dresden.)
LEIMBACH.

G. Lunge, *Über Büretten mit selbsttätiger Füllung und Entleerung*. Vf. hält automatisches Titrieren (vgl. STRÖHLEIN & Co., Chem.-Ztg. 29. 1127; C. 1905. II. 1828) für unmöglich u. warnt vor jenen selbsttätigen Füllvorrichtungen, bei denen die Verbindung zwischen Vorratsgefäß und Bürette starr ist. (Chem.-Ztg. 29. 1185. 15/11. 1905.)
BLOCH.

Th. G. Meyer, *Titrierautomat „Titer constant“ mit selbsttätiger Füllung, Nullpunktseinstellung und Überlaufverhinderung*. (Vgl. STRÖHLEIN & Co., Chem.-Ztg. 29. 1127; C. 1905. II. 1828 u. vorsteh. Ref.) Vf. wendet sich gegen LUNGE, insbesondere gegen dessen Ausführungen über die Zerbrechlichkeit dieses App., und führt Belegtitrationen von Eisenerz u. Ferromangan an; der App. läßt sich besonders da gut verwenden, wo täglich ein oder mehrere Liter Fl. verwendet werden. (Chem.-Ztg. 29. 1279. 13/12. 1905.)
BLOCH.

A. Martens, *Dehnungsmesser für Zementproben*. Beschreibung eines App. für die schnelle und praktische Best. der Längenänderungen an Probekörpern von erhärtendem Zement. (Vgl. Original.) (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 23. 203—5.)
BLOCH.

Oreste Carrasco, *Über eine neue Methode zur Elementaranalyse der organischen Substanzen*. (Die vorliegende Mitteilung ist bereits in der Sitzung am 30. Juli 1904 in einem versiegelten Schreiben niedergelegt, aber erst in der Sitzung vom 19. November 1905 [vgl. folg. Ref.] geöffnet worden.) Um die Elementaranalyse praktischer auszugestalten, empfiehlt sich, statt von außen, das Verbrennungsrohr im Innern durch den elektrischen Strom zu erhitzen, wobei die sonstigen Wasch- u. Absorptionsapp. unverändert beibehalten werden können. Vf. hat sich überzeugt, daß auch bei energischer Verbrennung und bei Ggw. vieler fremder Gase die CO_2 vollständig von den üblichen App. absorbiert wird. In das Verbrennungsrohr, dessen eine Ende etwas aufgeblasen ist, bringt man gepulvertes Kupferoxyd (ca. 20 g) und führt längs seiner Achse ein ebenfalls unschmelzbares Glasröhrchen ein, das ca. 23 cm lang ist u. 5 mm äußeren Durchmesser hat. Wenige mm von einem seiner Enden entfernt ist dieses Röhrchen, 8 cm lang, eng mit einem Platincylinder bekleidet, der an seinem Anfang ein kleines Häkchen trägt. Außerdem ist das Röhrchen seiner ganzen Länge nach mit einem Platindraht von $1\frac{1}{2}$ —2 mm Durchmesser umschlängelt, dessen eines Ende unten an ein Häkchen des Röhrchens befestigt und dessen anderes Ende an einen zweiten Platin- oder Silbercylinder geknüpft ist. Die beiden Platin-, bezw. Silbercylinder sind miteinander durch einen kleinen Gummischlauch verbunden. Das beschriebene Röhrchen dient einmal zum Eintritt des O in das Verbrennungsrohr, dann zum Ein- u. Austritt des elektrischen Stromes u. schließlic als Halt für den Platiniridiumdraht. Der das Verbrennungsrohr schließende Stopfen trägt 2 Öffnungen, durch deren eine das oben beschriebene Röhrchen u. durch deren andere ein im oberen Teil gebogenes Glasröhrchen geht, das als Entwicklungsrohr dient (vgl. folg. Ref.).

Bei einer Verbrennung verfährt man in der Weise, daß man zunächst den ganzen App. glüht, dann das Rohr mit dem das oben beschriebene Röhrchen tragenden Pfropfen schließt, den elektrischen Strom durchleitet u. mit einem Bunsenbrenner das auf dem Boden des Verbrennungsrohres befindliche CuO erhitzt. Gleichzeitig läßt man einen O-Strom durchstreichen und nimmt während des Abkühlens des App. die erforderlichen Wägungen vor. Um die Spirale genügend zum Glühen zu bringen, ist ein Strom von wenigstens 3 Amp. u. 20 Volt erforderlich. Nach dem Erkalten des App. läßt man in gewöhnlicher Weise 0,12–0,15 g der zu analysierenden Substanz in das Verbrennungsrohr fallen, mischt durch Schütteln mit dem CuO, verschließt und verbindet in der üblichen Weise mit den Absorptionsapp. Man läßt den O ziemlich rasch durchstreichen und bringt die Spirale zum Glühen. Die Wände des Verbrennungsrohres werden alsbald glühend und die Substanz verbrennt glatt. Eine Verbrennung nimmt etwa 15 Minuten in Anspruch, die ganze Operation, einschließlic der Wägungen, etwa 1 Stde. Die Methode eignet sich auch für ammoniakal., N-enhaltende Substanzen, während bei Ggw. von NO_2 -Gruppen zu hohe Werte für C erhalten werden. In diesem Falle läßt man die Verbrennungsprodd. zweckmäßig, noch bevor sie in die Absorptionsapp. gelangen, durch ein U-Rohr streichen, das mit Bleidioxid gefüllt u. auf 160 bis 180° erhitzt wird. Analog verfährt man bei halogen- und schwefelhaltigen

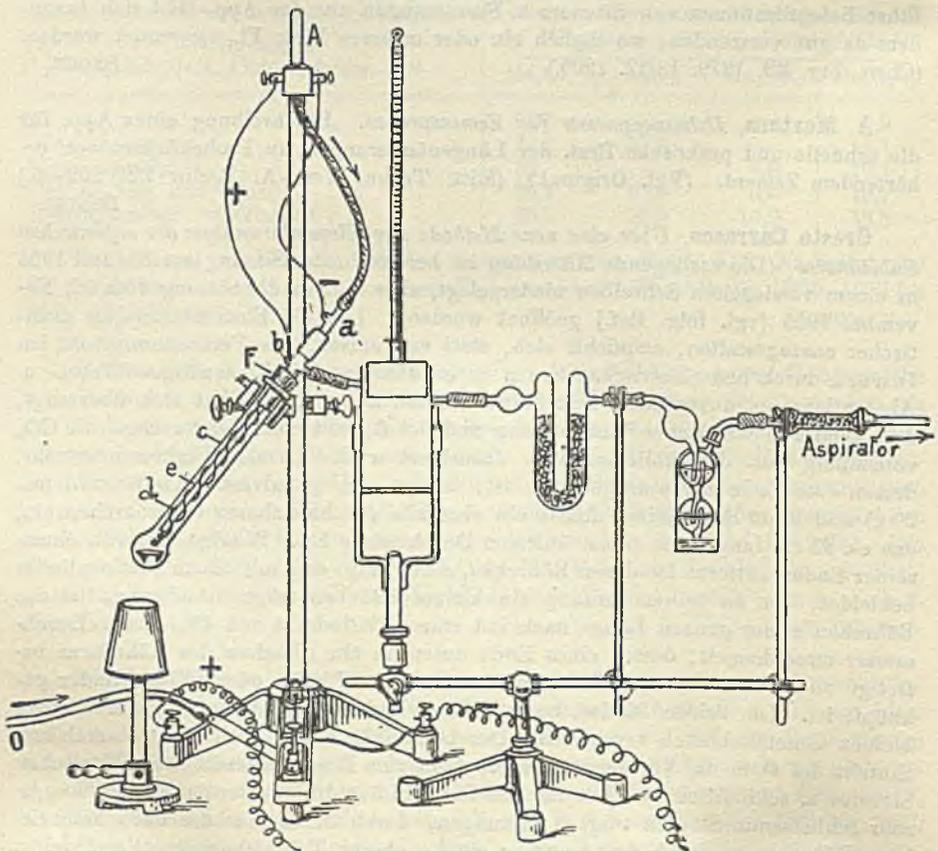


Fig. 22.

Verbb. — Als Beleganalysen teilt Vf. die Zahlen für *Salicylsäure*, *Benzoesäure*, *Weinsäure*, *Saccharose*, *Naphtalin*, *Acetanilid*, Einwirkungsprod. des *Phenylhydrazins* auf *Maleinimid*, $\text{NH}_2\text{COCH}:\text{CHCONHNHC}_6\text{H}_5$, Reaktionsprod. von *Anilin* auf *Maleinimid*, $\text{NH}_2\text{COCH}:\text{CHCONHC}_6\text{H}_5$, das *p-Xylylhydrazon* des *Brenztraubensäureesters*, *p-Dimethylindol*, *Pikrinsäure*, *p-Dinitrobenzol* und *p-Dichlorbenzol* mit. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 608—12. 3/12. 1905.) ROTH-Breslau.

Oreste Carrasco und Giuseppe Plancher, *Neue Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Substanzen durch Glühen mit Elektrizität. II. Mitteilung.* Die im vorst. Ref. beschriebene Methode hat sich im zweijährigen Gebrauch gut bewährt und ist von den Vff. nach verschiedener Seite hin verbessert worden. Der Verbrennungsapp. (Fig. 22) — Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. — erfordert einen elektrischen Strom von $3\frac{1}{2}$ —4 Amp. und etwa 20 Volt. Das innere Rohr (Fig. 23) besteht aus 2 Metallteilen;

bei dem oberen derselben *a* ist ein Silberdraht *d*, 23 cm lang mit einem Durchmesser von etwa 1,5 mm, angelötet, der am Ende das Platinhäkchen *g* trägt. Es dient als Reophor u. zum Zuleiten des O; mittels eines starken Gummischlauches ist es mit dem unteren Metallteil *b* verbunden. Dieser trägt seitlich das Entwicklungsrohr *h* für die Verbrennungsprod. In seinem Innern ist ein Porzellanrohr *c* angebracht, das die beiden Metallteile *a* u. *b* isoliert. Zwischen den Häkchen *f* u. *g* ist eine Platiniridiumspirale um das Rohr gewickelt, welche von dem Porzellanrohr durch Brückchen *i* abgehalten wird. Das Stativ steht auf 3 Füßen; auf 2 derselben befinden sich die Stromklemmen, auf dem dritten ein Rheostat. In dem hohlen Stativarm befindet sich noch ein gläsernes oder kupfernes Zuleitungsrohr für den O. Die Methode lieferte gute Resultate bei vorsichtiger Regulierung des Glühens des Drahtes, des O-Stromes u. des Erhitzens. Bei schwer verbrennbaren Substanzen wendet man statt CuO Bleichromat an und schiebt bei Ggw. von N, Hal. oder S ein PbO_2 -Rohr ein. Dieses kann etwa zu 15 Verbrennungen dienen; der Draht kann zahlreiche Verbrennungen aushalten, ohne zu brechen. Schliesslich geben Vf. noch eine besondere Form eines Kugelröhrchens zum Abwiegen von flüchtigen Fl. an, die, wie z. B. Bzl., auch nach dem neuen Verf. verbrannt werden können. Das Verbrennungsrohr ist dann zweckmässig am unteren Ende etwas ausgezogen und die Fl. wird aus dem Wägeröhrchen direkt in dasselbe eingeführt. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 613—18. 3/12.* 1905. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

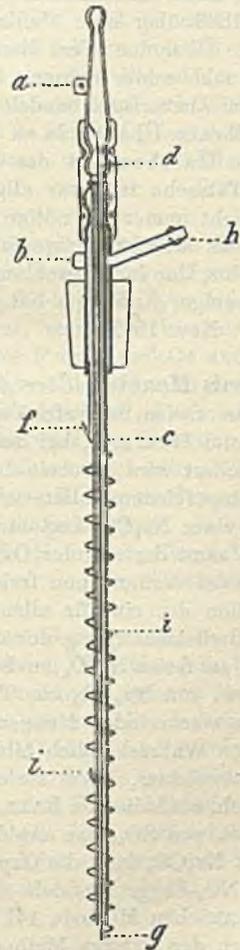


Fig. 23.

H. Pellet, *Die Kupferlösungen*. Man kennt ungefähr 50 verschiedene Vorschriften zur Bereitung von Kupferlsgg. Die bekanntesten und meist gebrauchten unter ihnen sind in Deutschland die FEHLINGSche Lsg., in Frankreich die nach VIOLETTE bereitete. Die Anwendung der verschiedenen Lsgg. zur Zuckerbest. geschieht in mannigfacher Weise. Neuerdings ist von LAVALLE (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 23. 426; C. 1905. II. 274) eine neue Modifikation des Anwendungsmodus der FEHLINGSchen Lsg. vorgeschlagen worden, darauf beruhend, daß durch Zugabe eines Überschusses an Alkali die Abscheidung des Cu_2O zu verhindern gesucht und die Beendigung der Operation nur durch Verschwinden der blauen Farbe der FEHLINGSchen Lsg. erkannt wird. Nach Ansicht des Vfs. ist das Prinzip dieser Arbeitsweise nicht neu. Er selbst hat in Gemeinschaft mit SENCIER schon 1883 über eine ähnliche von CLAUDE BERNARD herrührende Vorschrift berichtet. Über den Wert dieser Modifikation spricht sich Vf. ungünstig aus; sie bedeutet nach seiner Meinung keinen Vorteil, besonders, wenn es sich um die Unters. gefärbter Zuckerlsgg. handelt. Bei der Lsg. von VIOLETTE hat man keinen der ausgesprochenen Übelstände zu befürchten.

Die Haltbarkeit der fertigen Kupferlsgg. ist in der Regel sehr begrenzt. Diese Tatsache ist zwar allgemein bekannt, indessen wird ihr bei der Zuckerbest. doch nicht immer die nötige Beachtung geschenkt. Vf. empfiehlt daher wiederholt besonders nachdrücklich, die Bereitung der Kupferlsg. in zwei getrennten Partien, ein Modus, der in Deutschland wohl allgemein verbreitet ist, in Frankreich dagegen noch weniger Anhänger hat. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 23. 535 bis 537. Nov. 1905.)

HÖNIGSBERGER.

Louis Meunier, *Über die Bestimmung der freien Schwefelsäure in Leder*. Zur Best. der freien Schwefelsäure im Leder empfiehlt PAESSLER das Verf. von BALLAND und MALJEAN, bei dem zunächst eine Probe des betreffenden Leders direkt eingeäschert wird, wobei die natürlich in dem Leder vorhandenen, bezw. in dasselbe eingeführten Sulfate ermittelt werden. Sodann wird eine zweite Probe nach Zusatz einer Na_2CO_3 -Lsg. eingeäschert und so die in dem ersten Vers. bestimmten Sulfate samt der aus der Oxydation des S der Haut stammenden H_2SO_4 u. der in dem Leder vorhandenen freien H_2SO_4 aufgefunden. Man hat dann nur die aus der Oxydation des ein für allemal bestimmten S herrührende H_2SO_4 abziehen, um unter Berücksichtigung der durch die direkte Einäscherung gefundenen Zahlen den Gehalt an freier H_2SO_4 zu bestimmen. Nach Vf. wird beim Einäschern des Leders bei Ggw. von Na_2CO_3 ein Teil des S trotz der Ggw. von Alkali ausgetrieben, und zwar in wechselnden Mengen, je nach der Art des Erhitzens und des angewandten Alkalis. Wahrscheinlich bilden sich flüchtige S-haltige organische Verb., die zum Teil entweichen, bevor sie oxydiert und durch Alkali gebunden werden. Hierauf sind wohl auch die von BALLAND, PAESSLER, sowie ARPIN beobachteten Differenzen bei Best. von SO_2 , das aus dem S der Haut stammt, zurückzuführen. Vollständiger als mit Na_2CO_3 geht die Oxydation bei Anwendung eines Gemisches 10% ig. KOH- und KNO_3 -Lsgg. vor sich. So erhielt Vf. bei einem Leder nach der BALLAND-MALJEANSchen Methode 141 mg, nach der von ihm modifizierten 204 mg, so daß die nach der ersteren Methode erhaltenen Zahlen durchweg zu niedrig sind. — In einer Nachschrift weist Vf. darauf hin, daß die zum qualitativen Nachweis von freier H_2SO_4 im Leder angegebene Methode von CH. und T. W. LAMB (Collegium 1904. 25), bestehend in der Trockendest. des Leders, wobei die flüchtigen Prodd. in alkal. W. aufgefangen, die organischen Bestandteile dieser Lsg. mit KMnO_4 oxydiert und im Filtrat die Sulfate mit BaCl_2 gefällt werden, ist nach Vf. durchaus nicht zuverlässig ist. Denn Leder, das ohne die geringste Spur H_2SO_4 gegerbt war, ergab Sulfatrk. Bei der Trockendest. des Leders entstehen darnach organische S-

Verbb., die durch Permanganat zu H_2SO_4 oxydiert werden. (Collegium 1906. 15 bis 17. 13/1. 1906. [1/12. 1905.]) ROTH-Breslau.

P. Jannasch u. Fr. Zimmermann, *Über die Verwendung des Wasserstoffsperoxyds zur quantitativen Trennung der Halogene*. H_2O_2 in essigsaurer Lsg. hat sich als geeignetes Trennungsmittel für J von Br und Cl unter Benutzung des in dem „Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse“ von P. JANNASCH, II. Aufl. 1904. S. 394, beschriebenen App. erwiesen. Man gibt zu der Lsg. des Halogengemenges in 120 bis 150 ccm W. 15 ccm Eg. und wenigstens 3 ccm 30%ig. H_2O_2 und destilliert das J in 20—25 Min. im Dampfstrom ab. Zu seiner Bindung enthält die Hauptvorlage 10 g Hydrazinsulfat, 10 ccm höchst konz. NH_3 und 80—100 ccm W., jede der PÉLIGOT-Vorlagen 0,5 g Hydrazinsulfat, 2 ccm NH_3 und 25 ccm Wasser. Nach beendigter Dest. wird der vereinigte Inhalt der Vorlagen mit 30—40 ccm konz. HNO_3 angesäuert, mit $AgNO_3$ kalt gefällt und das AgJ bis zu der für die Filtration hinreichenden Klärung erwärmt. — Nach diesem Verf. geht Jod allein quantitativ über. — Vers. zur Trennung von Cl und Br in H_2SO_4 -Lsg. haben bisher noch keine günstigen Resultate ergeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 196 bis 197. 27/1. [5/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

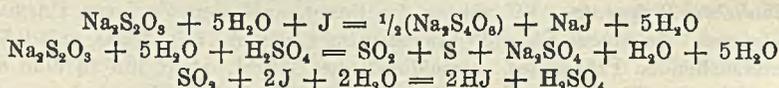
C. Arnold und G. Werner, *Bestimmung des Gesamtjodgehaltes in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten*. Vf. führen die Best. nach dem Verf. von PRINGSHEIM wie folgt aus. In einem Eisenblechtiegel mischt man 9—10 g Na_2O mit 0,5 g des zu untersuchenden Präparates, verschließt den Tiegel, stellt ihn in eine bis zur halben Höhe des Tiegels mit dest. W. gefüllte, größere Porzellanschale und bringt den Inhalt des Tiegels zur Entzündung. Nach beendigter Rk. löst man den Inhalt des Tiegels in W., spült Deckel und Tiegel mit w. W. gut nach, filtriert die vereinigten Fll., säuert das Filtrat mit verd. H_2SO_4 , in der etwa 2 g Natriumsulfit gel. sind, an, setzt ziemlich viel HNO_3 und $AgNO_3$ -Lsg. hinzu und bestimmt das ausfallende AgJ auf gewichtsanalytischem Wege. Auf diese Weise wurden stets weit höhere und unter sich besser übereinstimmende Resultate erhalten, als nach den anderen Methoden. (Pharm. Zeitung 51. 84—85. 27/1. Hannover. Chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

J. Th. Bornwater, *Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung von Salpetersäure in Nitraten*. Zur Best. der HNO_3 in Nitraten durch Überführen in NH_3 bedient sich Vf. des von KJELDAHL zur NH_3 -Best. verwendeten Apparats. In einem 800 ccm-Erlenmeyerkolben bringt man ca. 0,5 g Nitrat, 200 ccm Br, 5 ccm A. und 50 ccm Kalilauge (D. 1,3), ca. 2,5 g feingeschnittenen Al-Draht und verbindet ihn durch ein erst hochsteigendes, an einer Stelle zu einer Kugel erweitertes, dann abwärts gebogenes Glasrohr mit einem senkrecht stehenden Wasserkühler, von dem es zu einer mit titrierter H_2SO_4 gefüllten Vorlage führt. Nun erwärmt man den Kolben langsam, bis die Gasentw. im Gange ist, und erhitzt erst dann zum Kochen, wenn nach ca. 1 Stunde diese Entw. abnimmt. (Chemisch Weekblad 3. 30—31. 15/1. 1906. [Dezbr. 1905.] Leiden. Anorg.-chem. Lab.) LEITMBACH.

Zoltan de Vamossy, *Über die Verwendung von Platin und Kupfer als Aktivierungsmittel im Marshschen Apparat*. Während A. GAUTIER vor der Verwendung von Kupfer als Aktivierungsmittel im MARSHSchen App. warnt (Ann. Chim. Phys. [5] 8.), weil $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ des in den App. eingeführten As vom Cu zurückgehalten würde, erklären MAI und HURT (Z. f. anal. Ch. 43. 557; C. 1904. II. 1757) das Kupfer für das beste Aktivierungsmittel. Vf. hat die Verss. von MAI und HURT wiederholt und gefunden, daß, wenn eine 1 mm weite Röhre in der Länge von 40 cm

oder eine 2 mm weite Röhre in der Länge von 20 cm erhitzt wird, man mit dem Cu ebenso genaue Resultate erhält, wie mit dem Pt, und daß sich im Entwicklungsgefäß keine Kupferarsenverb. oder eine andere unl. Arsenverb. bildet. Indessen gibt Vf. dem Pt als Aktivierungsmittel den Vorzug vor dem Cu, weil letzteres weit langsamer als das Pt wirkt. Da das As selbst stark aktivierend wirkt, so muß man mit der Einführung der Arsenlsg. um so vorsichtiger sein, je weniger die S. erschöpft ist, denn ein starkes Wiedereinsetzen der Gasentw. kann, vor allem im Anfang, zu einem beträchtlichen As-Verlust führen. Die von GAUTIER bei seinen Verss. beobachteten As-Verluste dürften sich nur durch den letztgenannten Umstand erklären lassen. — Ausgeführt wurden die As-Bestat. nach dem Verf. von BERTRAND und ZOLTAN DE VAMOSSY, welches demnächst in den Ann. Chim. Phys. beschrieben werden wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 24—28. 20/1. Inst. Pasteur: Lab. von BERTRAND.) DÜSTERBEHN.

G. Hübener, *Über Natriumthiosulfat*. Um die Reinheit des Natriumthiosulfats festzustellen, wurde bisher eine bestimmte Menge des Salzes mit Jod titriert und aus der verbrauchten Jodmenge direkt auf vorhandenes unterschwefligsaures Salz geschlossen, ohne Rücksicht darauf, daß eine Verunreinigung von Natriumsulfit auch auf die Jodlsg. einwirkt und den Prozentgehalt an reinem Thiosulfat zu hoch erscheinen läßt. Nach den Formeln:



verbrauchen 248 g Na-Thiosulfat 127 g Jod, während das aus der gleichen Menge Na-Thiosulfat durch Zusatz von S. in Freiheit gesetzte SO₂ genau die doppelte Jodmenge zur Umsetzung erfordert. Zur Best. des Gehaltes an Na-Thiosulfat hat man danach nur nötig, einmal das unzers. Salz direkt mit Jodlsg. zu titrieren, das andere Mal das aus dem Salz in einem durch CO₂ luftfrei gemachten Raum entwickelte SO₂ durch überschüssige Jodlsg. zu leiten und den Rest der Jodlsg. mit einer auf diese eingestellte Na-Thiosulfatlsg., deren Gehalt an Sulfit hier keine Rolle spielt, zurückzutitrieren. Ist diese Zahl der bei der direkten Titration des unzersetzten Salzes erhaltenen nicht gleich, so gibt die Differenz dieser Zahlen die dem Natriumsulfit entsprechende Menge Jod an. Vf. fand in einer Probe Thiosulfat, die bei direkter Titration anscheinend 90% reines Salz enthielt, 92,87% Thiosulfat, 3,11% Sulfit und 2,66% Sulfat.

Zur Trennung von Natriumsulfat, -sulfit, -thiosulfat- und sulfid läßt sich folgende Methode anwenden: Eine abgemessene Menge der Lauge digeriert man mit kohlen-saurem Kadmium; dieses setzt sich mit dem vorhandenen Natriumsulfid um unter B. von unl. Schwefelkadmium und l. Na₂CO₃. Man filtriert in einen Mefskolben ab, oxydiert den ausgewaschenen Nd. mit Bromsalzsäure und bestimmt die gebildete H₂SO₄ durch BaCl₂. Den das Filtrat und das Waschw. enthaltenden Mefskolben füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um und nimmt mit der Pipette drei bestimmte Voll. heraus. Das erstere titriert man direkt mit Jod, das zweite zersetzt man im CO₂-Strome durch H₂SO₄ und titriert das Destillat, das dritte Vol. wird mit überschüssiger Jodlsg. oxydiert und mit BaCl₂ gefällt, von dem Nd. die dem Natriumsulfit entsprechende Menge BaSO₄ abgezogen und aus dem Rest das Sulfat berechnet. (Chem.-Ztg. 30. 58—60. 24/1.) Wox.

Thomas B. Stillman, *Die chemische Analyse von Glühlichtstrümpfen (Incandescent Mantles)*. Vf. gibt einen ausführlichen Gang zur Unters. von Glühstrümpfen. (Chem.-Ztg. 30. 60. 24/1. Hoboken. STEVENS Inst. of Techn.) Wox.

Gustav Kroupa, *Die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers bei Anwendung der rotierenden Anode*. Vt. bespricht die verschiedenen Methoden der elektrolytischen Hg-Fällung von CLASSEN, EXNER, die Unterss. von R. O. SMITH, die Abscheidung aus Schwefelnatriumslg. nach VORTMANN und die Messungen über die Abscheidungsgeschwindigkeiten durch SMITH. Nebenbei verweist er darauf, daß CL. WINKLER die Extraktion des HgS aus Erzen durch Schwefelnatrium zuerst vorgeschlagen hat. Die Abscheidung des Hg aus solchen Lsgg. gelingt zwar gut, das Hg haftet an der Elektrode, aber eine Best. dauert doch 1,5 Stde. In dieser Zeit vermag aber ein geübter Laborant 10 Hg-Bestst. nach ESCHKA mit Genauigkeit durchzuführen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 26—27. 13/1.) MEUSSER.

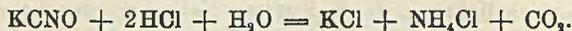
Ernst Rüst, *Bestimmung des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Trioxymethylen)*. Nachstehendes Verf. gestattet die Einwage größerer Substanzmengen und Verwendung von n. Lauge und Phenolphthalein als Indikator. Zu 1,9—2,0 g fein pulverisiertem Trioxymethylen gibt man in einem 250 ccm Erlenmeyerkolben etwa 70 ccm n. Lauge zu und fügt im Verlaufe einer Stunde ca. 9—10 g reines 30%iges säurefreies H_2O_2 („Perhydrol MERCK“) zu, erst in kleinen Portionen und längeren Zwischenräumen, damit keine zu starke Erwärmung und heftiges Schäumen auftritt, später in etwas größerer Menge und schneller. Nach zweistündigem Stehen setzt man den Erlenmeyer (immer mit aufgesetztem Trichter) auf ein Drahtnetz u. erwärmt erst vorsichtig und schliesslich bis zum Sieden, gibt 1—2 Tropfen alkoh. Phenolphthaleinlg. zu, versetzt mit n. H_2SO_4 in geringem Überschuß und titriert mit n. Lauge zurück. 1 ccm n. Lauge entspricht 0,03 g CH_2O . Auf einen Alkali- oder S.-Gehalt der Pastillen ist besonders zu prüfen. (Z. f. angew. Ch. 19. 138—39. 26/1. [28/12. 1905]. St. Gallen. Chem. Lab. des Kantons.) Woy.

D. Stavorinus, *Zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Benzol*. Die Phenylhydrazinmethode von LIEBERMANN ist nur für qualitative Zwecke, die GOLDBERGSCHE Methode (Z. f. angew. Ch. 12. 75; C. 99. I. 544) nur bei größeren Mengen CS_2 , die Methode von PETERSEN (Z. f. anal. Ch. 42. 406; C. 1903. II. 637) auch für die Best. in Bzl. brauchbar. Man mischt 25 ccm Bzl. u. 70 ccm A. (von 96%) in einem Becherglas, setzt 10 ccm Alkalilauge (8%) zu, läßt $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, fügt dann 5 ccm konz., säurefreies H_2O_2 (Perhydrol MERCK) zu, dampft den A. auf dem Wasserbade ab, verdünnt mit 200 ccm W., säuert mit HCl an und fällt die gebildete H_2SO_4 als $BaSO_4$; es entspricht 1 g $BaSO_4$ = 0,16303 g CS_2 . — Thiophen wird von der alkal. Peroxydsg. nicht angegriffen. — Titrimetrisch läßt sich die Methode so ausführen, daß man 25 ccm Bzl. und 70 ccm A. mischt, mit 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Alkali versetzt, nach $\frac{1}{2}$ Stde. 5 ccm Perhydrol zusetzt, den A. abdampft u. nach dem Verdünnen mit 100 ccm W. mit $\frac{1}{5}$ -n. S. zurücktitriert (Indikator Methylorange). Jedes verbrauchte ccm $\frac{1}{1}$ -n. Alkali = 19 mg CS_2 . (J. f. Gasbel. 49. 8. 6/1. 1906. [November 1905.] Amsterdam. Gasanstalt Haarlemmerweg.) BLOCH.

A. C. Cumming und Orme Masson, *Volumetrische Bestimmung der Cyanate*. Die Best. von Carbonaten und Cyanaten wird bisher meist so ausgeführt, daß man die Carbonate durch Ba-Nitrat fällt, im Filtrat dann die Cyanate durch Ag-Nitrat ausscheidet u. im Nd. Ag als AgCl zur Wägung bringt. Der Einwand von MELLOR (Z. f. anal. Ch. 11. 19), durch Ba-Nitrat werde auch Cyanat teilweise mitgefällt, weshalb man Ca-Nitrat als Fällungsmittel nehmen soll, ist insofern unbegründet, als Cyanate kein unl. Ba-Salz geben. Dagegen findet eine Zers. im Sinne der Gleichung: $KCNO + Ba(OH)_2 + H_2O = BaCO_3 + KOH + NH_3$ statt, die zu einer nachträglichen Trübung des erst klaren Filtrats führt. Kochen beschleunigt diese Zers., weshalb die Fällung durchaus in der Kälte auszuführen ist. Sobald

ein Dicarbonat vorliegt, ist die Fällung durch Ba-Nitrat ohne NH_3 -Zusatz unvollständig. Um aber weiter die Silberfällung ausführen zu können, muß das Filtrat ganz neutral sein, was immerhin einige Schwierigkeit macht.

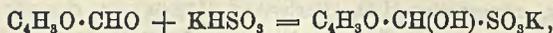
Eine neue volumetrische Best. gründen Vf. auf die Rk.:



Man titriert erst die Carbonate in der Kälte, Methylorange oder Kongorot als Indikator, setzt sodann einen Überschufs S. hinzu, kocht auf u. titriert den Säureüberschufs zurück. Gleichzeitig bietet sich, sobald die ursprüngliche Substanz ammoniakfrei ist, eine zweite Bestimmungsweise des Cyanats, indem man nunmehr dieselbe Lsg. noch mit einem Überschufs Lauge kocht, hierdurch das bei der vorigen Rk. gebildete NH_4Cl zers. und den Alkaliverbrauch auf KCNO berechnet. Man arbeitet am besten in ziemlicher Verdünnung. Durch das nur kurze Kochen ist eine störende B. von NH_3 aus etwa vorhandenem Cyanid nicht zu befürchten. (Chem. News 93. 5—6. 5/1. und 17—18. 12/1. Melbourne. Univ. Aus Proc. of the Soc. of Chem. Ind. of Victoria 1903. Juli-August.) WOX.

E. Reiss, *Klinische Eiweißbestimmungen mit dem Refraktometer*. In Ergänzung des Referates (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 4.; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 51. 18) C. 1904. I. 481 gibt Vf. eine Tabelle zur Umrechnung der Skalenteile des Eintauchrefraktometers bei $17,5^\circ$ in Eiweiß-% an; die Tabelle enthält die berechneten Werte für Blutserum und Ex- und Transsudate. Der Vortrag enthält sonst das früher (l. c.) Berichtete. (Verh. d. Ges. Deutsch. Nf. u. Ärzte 1904. II. [2. Hälfte.] 35—37. 23/11. 1905. [18. bis 24/9.* 1904. Breslau.] Heidelberg.) PROSK.

Adolf Jolles, *Über eine titrimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Pentosen*. Zwecks Best. der Pentosen, z. B. in Stoffwechselprodd., führt man sie durch Dest. der sie liefernden Substanz mit HCl (für 0,2—1 g Pentose 200 ccm HCl , D. 1,06) in Furfurol über, leitet bis zur Beendigung der Furfurolbildung (erkennbar mit BIALschem Reagens) Wasserdampf ein, fügt 100 ccm HCl im Laufe der Dest. zu, nimmt vom Destillat einen aliquoten Teil, neutralisiert, versetzt mit einer gemessenen Menge Disulfit (B. der Furfuroldisulfitverb.),



titriert nach 2-stündigem Stehen den Überschufs des Disulfits mit Jodlag. zurück u. berechnet vom aliquoten Teil auf das gesamte Destillat; es entspricht 1 Mol. Disulfit 1 Mol. Pentose, bzw. 2 At. Jod; je 1 ccm $\frac{1}{4}$ -n. Disulfit entspricht 75,05 mg Pentose. — Vf. gibt Belegbest. von Arabinose und Xylose an, ferner von *Furfurol*, zu dessen Best. die Methode auch anwendbar ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 96—97. 27/1. 1906. [28/12. 1905.] Wien. Chem.-mikroskop. Lab. von M. und AD. JOLLES.) BLOCH.

N. Schoorl und P. C. J. Van Kalmthout, *Über einige Farbenreaktionen der wichtigsten Zuckerarten*. Die Nachprüfung der von PINOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3308; C. 1905. II. 1555) mitgeteilten Beobachtungen hat im allgemeinen recht ungünstige Resultate ergeben; besonders bezüglich des Nachweises einiger Zucker in Gemischen war das Ergebnis negativ. Und doch hätten gerade hier die PINOFFschen Rkk. eine Lücke ausfüllen können, da für die Charakterisierung reiner Zucker die Darst. der Osazone (für die mikrochemische Unters. empfehlen Vf. das Verf. von DE GRAAFF, Pharm. Weekblad 1905. 346; C. 1905. I. 1573) u. p-Nitrophenylhydrazone ausreichende Hilfsmittel an die Hand gibt. — Auf die spektroskopische Prüfung der gefärbten Fil. haben Vf. wenig Gewicht gelegt, da ihnen

der Kernpunkt der PINOFF'schen Angaben in dem Auftreten einer bestimmten Färbung innerhalb eines gegebenen Zeitraumes zu liegen schien; auch haben sie ihre Unters. auf 4 Zucker: *Dextrose*, *Lävulose*, *Rohrzucker* und *Milchzucker* beschränkt.

Im einzelnen stellten Vff. etwa folgendes fest: I. Reaktion mit α -Naphthol. Bei Anwendung von 0,05 g Zucker, 10 ccm A.-H₂SO₄-Gemisch (750:200) u. 0,2 ccm 5% ig. alkoh. α -Naphthollsg. geben Lävulose und Rohrzucker schon nach 1 Min., Dextrose und Milchzucker nach 15 (nicht erst nach 30 Min.) Rotviolettffärbung; verdünnt man das Gemisch mit 10 ccm A., so tritt die Färbung bei Lävulose und Rohrzucker nach 5 (statt 13, resp. 15) Min., bei Dextrose und Milchzucker nach $\frac{1}{2}$ Stde. (statt überhaupt nicht) hervor. — II. β -Naphthol. Die von PINOFF, speziell für die Erkennung von Lävulose neben Rohrzucker empfohlene Rk. ist nicht zuverlässig; allerdings gibt Lävulose nach 20 Min. eine etwas dunklere (bräunlichgelbe) Färbung als Rohrzucker (gelb), aber nach 30 Min. tritt auch bei Dextrose und Milchzucker eine gelbe, bezw. hellgelbe Nuance auf. — III. Resorcin. Die von PINOFF vorgeschlagene Ausführungsform halten Vff. für eine wenig glückliche Modifikation der SELIWANOW'schen Probe; der Zusatz von A. ist belanglos, dagegen läßt sich eine Verbesserung durch Herabsetzen des Säuregrades der Lsg. erreichen. — IV. K-Dichromat + Salmiak. Die Angabe von PINOFF, daß mit diesem Reagens nur die Ketosen (Lävulose) einen gelben Nd. geben, trifft nicht zu; auch bei Rohrzucker bildet sich innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. eine — allerdings geringe — Fällung. — V. NH₄-Molybdat. Die PINOFF'sche Abänderung der COTTON'schen Probe (C. 98. I. 130; vgl. DE KONINGH, C. 99. II. 230) ist ebenfalls nicht zuverlässig, bezw. verzögert nur den Eintritt der Blaufärbung: Lävulose färbt sich zwar bereits nach 3 Min. blau, aber Dextrose zeigt schon nach 10 Min. ebenfalls eine deutliche blaue Färbung; bei Rohrzucker ist die Fl. nach 10 Min. grün u. nach 20 Min. blau, bei Milchzucker auch nach 20 Min. erst schwach grün gefärbt. — Vff. ziehen aus ihren Beobachtungen den Schlufs, daß man für die sichere Erkennung der Lävulose in Gemischen nach wie vor auf die Isolierung dieses Zuckers als Ca-Fruktosat angewiesen ist, wobei man von seiner leichten Löslichkeit in absol. A., bezw. A. + Ä. Gebrauch machen kann. — Auch die von BERG (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1216; C. 1905. I. 122) angegebene Rk. zur *Unterscheidung der Aldosen von anderen Zuckern* ist nicht in dem Mafse brauchbar, wie ihr Entdecker behauptet. Die Rk. beruht darauf, daß Aldosen — im Gegensatz zu Ketosen und nicht reduzierenden Polyosen — beim Erwärmen mit *Bromwasser* in Oxyssäuren verwandelt werden, die man alsbald durch ihre intensive Gelbfärbung mit FeCl₃ erkennen kann. Der Nachweis von Aldosen in Zuckergemischen oder als Verunreinigung von Ketosen scheidet bei diesem Verf. daran, daß auch die anderen Kohlehydrate sich wegen ihres Reichtums an Hydroxylgruppen mit FeCl₃ — allerdings sehr viel schwächer — gelb färben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 280—85. 27/1. 1906. [30/12. 1905.] Amsterdam. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

Adolf Jolles, *Über die Bedeutung der quantitativen Bestimmung der Oxydasen im Blute.* (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. [2. Hälfte.] 32—33. 23/11. 1905. [18—24/9.* 1904. Breslau.] Wien. — C. 1905. I. 546. 547. 1659.) PROSK.

Samuel Bondi, *Über die Einwirkung von freiem Jod auf Acetessigsäure und deren Nachweis im Harn.* Die Rkk. zum Nachweis der Acetessigsäure, die auf dem Verhalten der S. zu Jod, speziell auf ihrem Jodabsorptionsvermögen beruhen, werden bezüglich ihrer Brauchbarkeit vielfach bestritten. Beim Versetzen der nach CERESOLE dargestellten Acetessigsäure in wss. Lsg. mit Jodjodkalium wurde eine geringe Menge eines schwarzen Öles erhalten, das — mit Ausnahme des stechenden

Geruches — keine Identifizierung mit *Jodaceton* zuliefs; gleich ungünstig verliefen Verss. mit acetessigsäurem Barium. Wurde während der Jodierung ein Überschufs von BaCO_3 zur Bindung der dabei auftretenden HJ angewandt, so gelang es, *Jodacetessigsäure* zu erhalten; sie gibt mit Fe_2Cl_6 starke Rotfärbung u. zers. sich beim Stehen langsam, schneller beim Erwärmen unter Abscheidung von BaCO_3 und B. großer Mengen von *Jodaceton*.

Zum *Nachweis der Acetessigsäure im Harn* werden 5 ccm desselben mit etwa 1 ccm LUGOLscher Lsg. versetzt u. aufgeköcht. Der entstehende beißende Geruch verrät schon Spuren von Acetessigsäure. Man kann auch so verfahren, daß man zu 5 ccm Harn die Jodlsg. tropfenweise zuzuliefsen läßt, bis die Fl. auch in der Wärme orangerot bleibt. Dann wird aufgeköcht, wobei bei Ggw. von Acetessigsäure der stechende Geruch nach *Jodaceton* auftritt. Bei geringem Gehalt des Harns an Acetessigsäure, den man schon an dem geringen Jodbindungsvermögen des Harns merkt, empfiehlt es sich, die gekochte Fl. auf ein Uhrschildchen auszugiefsen. — Die Rk. ist schärfer, als die mit Fe_2Cl_6 ; sie gelingt nur bei neutraler oder schwach saurer Rk. des Harns. Alkal. Harn ist daher mit Essigsäure schwach anzusäuern. Die Rk. ist für Acetessigsäure im Harn charakteristisch, Aceton und β -Oxybuttersäure vermögen kein *Jodaceton* zu bilden. (Wien. klin. Wchschr. 19. 37—39. 11/1. 1906. [7/12.* 1905.] Wien. Ges. f. inn. Med. u. Kinderheilk.) PROSK.

A. W. K. de Jong, *Analyse der Alkaloide der Koka von Java*. Die Beobachtung, die W. GARBED (Pharmaceutical Journal 71. 784; C. 1904. I. 761) über die Einw. von Br mit Cinnamylsäure gemacht hat, ist nicht ganz richtig. Es werden nicht $2\frac{1}{2}$ Atome Br aufgenommen, sondern wechselnde Mengen, je nach dem Lösungsmittel. In CCl_4 -Lsg. 108,4 und 109,8%, für 2Br berechnet 107,6%, in HCl -Lsg. 110—109,4%, in wss. Lsg. aber 141%.

Im folgenden ist ein Gang der Analyse der Rohkoka angegeben: das *Wasser* wird durch Differenzwägung bestimmt, nachdem man ca. 1 g der Substanz durch einen Luftstrom getrocknet hat. Die *Verunreinigungen* erhält man, wenn man mit 30 ccm 0,3-n. Barytlsg. 2—3 Stunden bis zum Verschwinden der Alkaloide erhitzt, die k. Lsg. von dem Rückstand abgießt, dekantiert, dann zu dem aus *Verunreinigungen*, BaCO_3 u. δ -Isotropat und einer kleinen Menge unzers. Alkaloide bestehenden Rückstand verd. HCl setzt, filtriert und w. nachwäscht. Die jetzt in der salzsauren Lsg. befindliche δ -Isotropinsäure wird mit Ä. ausgeschüttelt und nach Verjagen des Ä. durch Luftstrom gewogen. Die *nicht zersetzten Alkaloide* werden aus der salzsauren Lsg. durch Ammoniak frei gemacht und dann auch mit Äther extrahiert. Die in der oben erhaltenen Barytlsg. aufgenommene *Benzoessäure*, *n.*, *iso- und Allozimtsäure* und ϵ -Isotropinsäure gewinnt man dadurch, daß man die mit 12 ccm n. H_2SO_4 angesäuerte Lsg. 3 mal mit 50 ccm Ä., den Ä. aber wieder mit Barytwasser ausschüttelt und die so erhaltene Barytlsg. mit CO_2 neutralisiert und filtriert. Das Gesamtgewicht der beim Verdampfen der Lsg. zurückbleibenden wasserfreien Bariumsals der 3 Säuren ist festzustellen und dann 2—3 ccm konz. HCl zuzusetzen. Nach einigen Stunden filtriert man in einem getrockneten u. gewogenen Filter und wäscht mit w. W. gut nach, in dem besonders die ϵ -Isotropinsäure swl. ist. Die *Zimtsäuren* im Filtrat bestimmt man mit Brom in CCl_4 - oder HCl -Lsg., nachdem man sie als Barytsalze ausgefällt und wieder mit konz. HCl versetzt hat, die *Benzoessäure* findet man durch Rechnung.

Zur *Best. der Basen und der γ -Isotropinsäure* gibt man zu der mit Ä. extrahierten schwefelsauren Lsg. 20 ccm 0,3-n. Barytlsg., läßt CO_2 hindurchgehen, erwärmt, filtriert und engt ein, setzt HCl zu und kann nach dem Erkalten die γ -Isotropinsäure filtrieren, waschen, trocknen und wägen. In dem Verdampfungsrückstand des Filtrats sind die Chlorhydrate des *Ecgonins*, *Pseudotropins* u. Bariums

enthalten, von denen das Ba als Sulfat bestimmt, das Pseudotropin nach Alkalischemachen mit NaOH durch Chlf. extrahiert wird, während man das Ecgonin dann durch Rechnung findet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 1—6. [Juli 1905.] Buitenzorg.)

LEIMBACH.

Albert Fernau, *Über Gerbstoffbestimmungsmethoden*. Vf. bespricht die wichtigsten Gerbstoffbestimmungsmethoden. Bei einem grünen *Haysantee* wurde nach den verschiedenen Methoden 11,1—18,9% Tannin und bei einem *Peccottee* 10,85 bis 15,1% Tannin erhalten. Gute Übereinstimmung zeigt die Methode von WISLICENUS (mit gewachsener Tonerde) mit dem Hauptpulververf. Die Kupferacetatmethode und das Kaliumpermanganatverf. nach NEUBAUER-LÖWENTHAL oder SCHRÖDER gibt keine vergleichbaren Zahlen. Bei *Tannin* ließen sich mit der Kupferacetatmethode keinerlei konstante Zahlen erhalten, da das *Kupfertannat* beim Waschen erheblich in Lsg. geht. Darnach muß der Teegerbstoff verschieden von der Gallusgerbsäure sein und kann auch keine solche enthalten. Bei der Unters. von rohem oder gebranntem *Javakaffee* ließen sich, im Gegensatz zur Teeunters., keine konstanten Zahlen erhalten; die Resultate schwankten nach den verschiedenen Gerbstoffbestimmungsmethoden zwischen 5,1—10,3% für rohen und 2,2—9,2% für gebrannten Javakaffee. Man wird nach Vf. für jede einzelne Droge, je nach der Art des Gerbstoffes, eine spezielle Methode anwenden, bezw. erst schaffen müssen. Die Hauptpulvermethode, wie sie in der Wiener Versuchsstation für Lederindustrie unter Anwendung von chromiertem Hauptpulver üblich ist, sowie die Methode von WISLICENUS liefern, sofern sie verwendbar sind, die konstantesten und zuverlässigsten Zahlen, weil die Menge des Gerbstoffes aus der Absorption gewichtsanalytisch ermittelt wird. Bei Teeanalysen ist die Methode WISLICENUS' durchaus zu empfehlen. (Pharm. Post 39. 37—39. 21/1.)

ROTH-Breslau.

Utz, *Beiträge zur Untersuchung von Copaivabalsam*. (Vgl. S. 507). Vf. hat die Refraktion einer größeren Anzahl von Balsamsorten bei 15° bestimmt und folgende Werte erhalten: Bei 4 Sorten Arzneibuchware: 1,5156—1,5213, bei 7 Sorten Maracaibobalsam: 1,5118—1,5224, bei 2 Sorten spritl. Balsamen: 1,5240 und 1,5244, bei 2 Sorten Parabalsam: 1,5088 und 1,5159, bei 2 Sorten Angosturabalsam: 1,5180 u. 1,5218, bei 5 Sorten Bahiabalsam: 1,5102—1,5258, bei einem technischen Balsam: 1,5250, bei 4 Sorten Gurjunbalsam: 1,5135—1,5144. Nur die Werte für Gurjunbalsam zeigten nahezu Übereinstimmung, während diejenigen für die übrigen Handelssorten zum Teil ziemlich beträchtliche Differenzen aufwiesen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß authentisch reine Proben nicht zur Verfügung standen. Eine Verfälschung von Copaivabalsam mit Gurjunbalsam ist durch die Refraktion nicht zu erkennen, wohl aber ein Zusatz von fetten Ölen oder Terpentinöl. — Ferner ermittelte Vf. das Drehvermögen der verschiedenen Balsame in 20%ig. CCl₄-Lsg., wobei für $[\alpha]_D^{20}$ folgende Werte erhalten wurden: Bei 6 Proben Maracaibobalsam: —17,25 — +4,0°, bei 2 Sorten Parabalsam: —15,95 und +31,35°, bei 2 Sorten Angosturabalsam: —18,0 und +42,28°, bei 3 Sorten Bahiabalsam: —33,85 — +17,28°, bei 3 Sorten Gurjunbalsam: —48,0 — —61,0°. Auch hier ist es der Gurjunbalsam, der nur nach einer Richtung, nach links, dreht. Die Best. der Polarisation gewährt also für die Beurteilung einer Probe zunächst keine Anhaltspunkte. — Von den qualitativen Rkk. dürfte nach Ansicht des Vf. die ROSENTHALERSCHE Vanillinsalzsäureerk. (Z. f. anal. Ch. 44. 292; C. 1905. I. 1740) bei dem Nachweis eines Zusatzes von Gurjunbalsam oft gute Dienste leisten. (Apoth.-Ztg. 21. 72—73. 27/1. Würzburg. Chem. Abt. d. hygien.-chem. Unters.-Stat.)

DÜSTERBEHN.

Julius Tóth, *Beiträge zur Bestimmung der Gesamtmenge der organischen Säuren im Tabak*. In Fortsetzung seiner Arbeit (Z. f. angew. Ch. 17. 1818; C. 1905. I.

43) hat Vf. vor allem versucht, die Gesamtmenge der im Tabak enthaltenen organischen SS. zu bestimmen. Nach seinen Erfahrungen läßt das KISSLINGsche Extraktionsverf. nur bei 20-stündiger Extraktion noch bis 2% S. im Tabak zurück. Zur vollständigen Erschöpfung sind bis 60 Stunden nötig. Vf. verfährt deshalb so, daß er 2 gut getrockneter u. gepulverter Substanz mit 2,5 ccm verd. H_2SO_4 (20 g H_2SO_4 + 80 g H_2O) gehörig durchfeuchtet und soviel Gips zufügt, daß die ganze M. das Aussehen eines trocknen Pulvers gewinnt; diese führt man in einen Cylinder über, gibt 100 ccm wasserfreien Ä. hinzu u. läßt gut verschlossen 48 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen. Sodann pipettiert man 50 ccm Ä. ab, läßt ihn in einer Porzellanschale freiwillig verdunsten, nimmt mit W. auf u. titriert mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge, Alkannatinktur als Indikator. Vf. fand, als Oxalsäure berechnet, in 32 Tabakproben 3,60—8,77% Gesamtsäure. Im allgemeinen stimmen die Resultate mit den diesbezüglichen Erfahrungen anderer überein; d. h. die gut brennenden Tabake weisen gewöhnlich einen höheren Gehalt an organischen SS. auf, als die schlecht brennenden. (Chem.-Ztg. 30. 57—58. 24/1. Budapest. Kgl. ungar. Landesanstalt u. Centralversuchsstation.) Woy.

Technische Chemie.

Hüppner, *Ventilatoren im Schwefelsäurekammerverfahren*. Vf. ergänzt u. berichtigt einige Ausführungen von H. RABE (Z. f. angew. Ch. 18. 1735; C. 1905. II. 1839), über die Beziehung der Temperatur der geförderten Gase zum Kraftverbrauch und über die Druckmessung bei großer Gasgeschwindigkeit. (Z. f. angew. Ch. 18. 2001—2 22/12. [24/11.] 1905. Muldenhütten.) BLOCH.

Karl Schreiber, *Bericht über Versuche an einer Versuchsanlage der Jewell Export Filter Compagnie*. Das JEWELL-Filter gehört zu den Systemen für die Trinkwasserfiltration, die auf Zusatz von Chemikalien und auf Schnellfiltration durch Sand beruhen und die Waschung des Filtermaterials nach seiner Benutzung unter Verwendung von Rückspülung im Filterraum selbst vornehmen. Vf. hat in einer für die Zwecke der Prüfung des JEWELL-Filters erbauten größeren Versuchsanlage das Verf. auf seinen Wert untersucht. Es wurden zu dem Rohwasser (W. aus dem Müggelsee bei Berlin) in verschiedenen Versuchsreihen 20—43 g Tonerdesulfat pro cbm zugesetzt, bei Sedimentationszeiten von 1—3 Stdn., sowie bei verschiedenen Filtrationsgeschwindigkeiten. Das W., welches an und für sich an Bakterien arm war, wurde an Keimen angereichert, und namentlich dienten hierzu spezifische Keime, die man im Filtrat unschwer nachweisen kann, auch Prodigiosusbacillen, zur Ermittlung des Effektes.

Vf. stellte fest, daß bei der Schnellfiltration die Sedimentierung nicht zu entbehren ist, daß die Hauptarbeit aber die Filter übernehmen. Weiter fand bei den Verss. Berücksichtigung die Einw. des Prozesses auf das Plankton, wobei sich herausstellte, daß der Planktongehalt des W. bei einem Schnellfilter genau kontrolliert werden muß, um den Filtrationsbetrieb regulieren zu können. — Vf. wendet sich den chemischen u. physikalischen Vorgängen bei der Schnellfiltration zu und betont dabei, daß hinsichtlich der Entfernung der durch Ton hervorgerufenen Trübung u. der durch Huminsubstanzen bewirkten gelben Färbung des W. die Schnellfiltration unter Zusatz von Aluminiumsulfat die bisher übliche alte Filtration übertrifft; zugleich wird durch erstere ein großer Teil des Eisens ausgeschieden.

Vf. resumiert dahin, daß das JEWELL-Filter, vorausgesetzt, daß die Betriebsbedingungen den bestehenden Verhältnissen richtig angepaßt sind, hinsichtlich der Leistungsfähigkeit in bakteriologischer Beziehung der langsamen Filtration gleich-

wertig an die Seite zu stellen ist. In bezug auf Entfernung von Trübungen und Färbungen des Rohwassers ist das JEWELL-Filter dem alten System überlegen; es ist außerdem wegen der Raumersparnis seiner Anlage für manche Orte, wo die horizontale Fläche für die Feinfilter nicht zu beschaffen ist, angezeigt. Auch für die Reinigung von Talsperrenwässern kann dieser Gesichtspunkt von ausschlaggebender Bedeutung sein. (Mittlgg. Kgl. Prüfungsanst. für Wasserversorg. u. Abwasserbes. 1906. Heft 6. 88—159. Berlin.)
PROSKAUER.

Spitta und Weldert, Indikatoren für die Beurteilung biologisch gereinigter Abwässer. Die Beurteilung biologisch gereinigter Abwässer nach ihrer Fähigkeit, beim Aufbewahren in geschlossener Flasche in stinkende Fäulnis überzugehen, leidet an Mängeln. Vf. suchten die bei diesem Verf. innehaltende Dauer abzukürzen und die Prüfung mittels Geruchsinnes durch eine bequemere und sicherere zu ersetzen. Dies wurde durch Verwendung verschiedener reduzierbarer Farbstoffe zu erreichen gesucht. Die Vers. führten nun zu den Ergebnissen, daß bei allen Proben von gereinigtem Abwasser, welche nachfaulen, Entfärbung von Indonaphtholblau, bezw. Methylenblau auftrat. Die Entfärbung fand stets — meistens bedeutend — früher statt, als die B. von H_2S . Von den nicht nachfaulenden Proben blieb ein großer Teil auch bei längerer Beobachtung (bis zu 10 Tagen) gefärbt. Ein Teil der nicht nachfaulenden Proben verlor zwar auch die Farbe, indessen trat diese Entfärbung meist erst relativ spät ein. — Wird der Abfluß eines biologischen Körpers (für städtische Abwässer) mit 0,3 ccm einer 0,05 % ig. Indonaphtholblau- oder Methylenblaulösung auf je 50 ccm Abwasser bei 37° unter Luftabschluß aufbewahrt, u. hat diese Probe noch nach länger als 3—4, bezw. 6 Stdn. ihre Farbe behalten, so kann man im allgemeinen annehmen, daß ein Nachfaulen des W. unter B. von H_2S auch bei tagelanger Aufbewahrung nicht eintreten wird. Bei niedrigerer Temperatur oder Zimmerwärme wird man die Beobachtungsgrenze erhöhen müssen auf etwa 20 Stunden.

Der Indonaphtholfarbstoff erschien zwar vielfach empfindlicher als das Methylenblau, jedoch geben Vf. aus mannigfachen Gründen dem letzteren Farbstoff den Vorzug. Suspensierte Stoffe im gereinigten Abwasser können die Reduktion des Farbstoffes beschleunigen. — Das Methylenblau ist nicht nur ein Reagens auf vorhandene organische Substanz überhaupt, sondern auf noch nicht abgebaute organische Substanz. Über die Menge der letzteren will man sich aber in praxis unterrichten. Vf. erkennen an, daß sie die gezogenen Schlüsse nicht als stets gültige Gesetze angesehen wissen wollen, sie betonen vielmehr, daß es ihnen darauf ankam, zu zeigen, man könne die Reduktionsmethode quantitativ so ausgestalten, daß sie in der Mehrzahl der Fälle eine relativ rasche und bequeme Prognosestellung in bezug auf die Zersetzungsvorgänge eines biologisch gereinigten Abwassers gestattet. — Das Verf. soll noch weiter ausgestaltet werden. (Mittlgg. Kgl. Prüfungsanstalt für Wasservers. u. Abwasserbes. 1906. Heft 6. 160—82. Berlin.)

PROSKAUER.

F. Winteler, Über Salpetersäure aus Luftstickstoff. (Vgl. Chem.-Ztg. 29. 1261.) Vf. verweist auf das Buch von J. BRODE: „Über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme“, u. ergänzt die dort angegebene Literatur durch einige historische Angaben. Nach CAVENDISH und PRIESTLEY teilte vor allem L. ODIER (Journ. de physique, de chimie etc. 1798. 464) auf Grund von Beobachtungen von PAUL in Genf mit, daß heißer, reiner O mit atmosphärischer Luft HNO_3 bilde; da geglühter Braunstein wieder O aus der Luft aufnimmt, so könnte man mit einer begrenzten Menge Braunstein eine unbegrenzte Menge Salpetersäure aus der Luft erhalten. Auch nach den heutigen Theorien erscheint ein heißkalter Raum zur Erzeugung von NO notwendig. Elektrische Entladungen von nicht genügender

Stromstärke zur Hervorbringung der notwendigen Temperaturerhöhung erzeugen in der Luft nur Ozon, wie schon ACHARD (Observ. sur la physique sur l'histoire natur. et les arts 1784. 430) gefunden hatte. (Chem.-Ztg. 29. 1278—79. 13/12. 1905.)
BLOCH.

Francis J. G. Beltzer, *Die Fabrikation der Alkalidichromate*. (Fortsetzung von Revue générale de Chimie pure et appl. 8. 32; C. 1905. I. 1621.) Vf. behandelt in Ergänzung eines früheren Artikels eingehend Einrichtung, Arbeitsweise und Kalkulation einer modernen Fabrik zur Herst. von Alkalidichromaten. (Revue générale de Chimie pure et appl. 8. 389—94. Dezember 1905.)
HÖNIGSBERGER.

H. Rühle, *Über Obst und Obstverwertung*. Vf. gibt zunächst statistische Angaben über die deutsche Obstein- und -ausfuhr und bespricht dann Chemie und Analyse des frischen Obstes, sowie die verschiedenen Arten der Obstverwertung. — Kern-, Stein-, Beeren- und Schalenobst (Aufzählung der einzelnen Sorten vgl. Original) sind wegen ihres Zuckergehalts Nahrungsmittel, wegen ihres Gehalts an Fruchtsäuren Genußmittel. In einer Tabelle wird von verschiedenen Obstarten angegeben: N-Substanz, freie S. (als Äpfelsäure berechnet), direkt reduzierender Zucker (Invertzucker), nicht direkt reduzierender Zucker (Saccharose), sonstige N-freie Substanz, Rohfaser und Kerne, Pentosane, Asche, in % der natürlichen Substanz. Die quantitativen Verhältnisse dieser Größen schwanken bei jeder Sorte innerhalb weiter Grenzen.

Die *Aufbereitung des Obstes für die Analyse* geschieht durch Zerreiben oder Zerquetschen, dann durch Auspressen oder durch Abtöten der Zellen mit A. und Auslaugen mit W. — Den Säuregehalt bestimmt man durch Titration u. berechnet je nach der Obstart konventionell auf Äpfelsäure, Zitronensäure u. Weinsäure. — Den Zucker bestimmt man durch Polarisierung der Lsg. vor u. nach der Inversion, sowie gewichtsanalytisch oder titrimetrisch durch Ermittlung des Reduktionsvermögens seiner wss. Lsg., z. B. gegen FEHLINGSche Lsg. — Aus der D. folgt der Extraktgehalt, aus letzterem durch Abzug des Zuckers der Gehalt an Nichtzuckerstoffen. Letztere teilt man in wasserl. u. wasserunl. oder in N-freie (Pektinstoffe, Pentosane, Stärke, Zellulose, Gerbstoffe) und in N-haltige Körper (Eiweißstoffe u. Substanzen, die den N als Amin- oder als Ammoniak-N enthalten). Bezüglich der einzelnen Methoden sei auf das Original verwiesen.

Von *Zuckerarten* finden sich besonders d-Glucose u. d-Fruktose in wechselndem Verhältnis oder als Invertzucker, Saccharose, d-Sorbinose, bezw. d-Sorbit (in Vogelbeeren) und Inosit. Die Entstehung des Zuckers ist noch nicht aufgeklärt. Über Reifungserscheinungen vgl. Original. — Von SS. kommen nach Äpfel, Citronen- und Weinsäure in Frage: Benzoesäure (in Preiselbeeren), Bernsteinsäure (in unreifen Kirschen), Salicylsäure (in Erd- u. Weinbeeren), Borsäure, Blausäure. — Die Stickstoffsubstanzen sind trotz ihrer relativ geringen Menge von großer Bedeutung für die Gärfähigkeit der Obstmoste. — Als Grundsubstanz der *Pektinstoffe* gilt die in den Zellwänden der unreifen Früchte abgelagerte Pektose, die durch Kochen mit W., Einw. von verd. SS., Fermenten (Pektose) in Pektin, Metapektin, Pektinsäure, Metapektinsäure etc. übergeführt wird. — Bezüglich des Gehalts an Mineralstoffen ist der hohe Kalium- und Eisen- (auch Mangan-)gehalt sämtlicher Fruchtaschen, sowie ihre stark alkal. Rk. hervorzuheben. In Tabellen wird der Gehalt verschiedener Reinaschen von Obstfrüchten, Fruchtsaft- und Schalenobstaschen an K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Mn_2O_4 , SO_3 , P_2O_5 , SiO_2 und Cl angegeben.

Die Verarbeitungsarten zur Haltbarmachung des Obstes lassen sich im wesentlichen auf 3 Verff. zurückführen: Saftkonzentration durch Wasserentzug, Erwärmen bei Luftabschluß und Verwendung von Pilzgiften. Weiteres über Obstverwertung

s. Original. (Z. f. angew. Ch. 18. 1852—56. 24/11. 1892—1900. 1/12. 1941—46. 8/12. [4/10.] 1905. Stettin.)

BLOCH.

A. Zimmermann, *Untersuchungen über die Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glaziovii*. Vf. berichtet über in Deutsch-Ostafrika (Usambara) ausgeführte Verss., durch welche der Einfluss ermittelt werden sollte, den die Zeitintervalle der Anzapfungen auf den Ertrag an *Kautschuk aus Manihot Glaziovii* ausüben. Betreffs dieser Verss. sei hier nur erwähnt, dass aus einem 6-jährigen Baume in einer Anzapfungsperiode von 30 Tagen etwas über $\frac{1}{4}$ kg trockner Kautschuk gewonnen wurde, ein Ertrag, der als recht günstig bezeichnet wird, und die Kultur von *Manihot Glaziovii* selbst für das Gebirge von Ostusambara rentabel erscheinen lässt. Weiter wird über *Versuche mit verschiedenen Koagulationsmitteln* berichtet. Durch letztere Verss. sollte festgestellt werden, durch welche Stoffe der aus den Wunden austretende Milchsafte am Stamme selbst am zweckmäßigsten zur Koagulation gebracht werden kann. Die für Usambara weniger wichtige Frage, wie der aufgefangene Milchsafte weiter behandelt werden kann, wurde noch nicht untersucht.

Von den untersuchten Chemikalien haben sich als unbrauchbar erwiesen 5%ige Lsgg. von Alaun, Ammoniak, Ferrocyankalium u. Kaliumdichromat, u. 1—5%ige Lsgg. von Sublimat. Nur unvollständige Fällung bewirken: Formalin (2%), NaCl (2 u. 5%) u. Pyridin (2 u. 4%). Durch Tannin (2 u. 5%) u. Rindenextrakt von *Accacia decurrens* wurden breiartige u. darum gleichfalls unbefriedigende Fällungen bewirkt. Gute Fällungen wurden erhalten mit: HCl, H₂SO₄, Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Lysol und Carbolsäure. Unter Berücksichtigung der Preisverhältnisse erscheint rohe Carbolsäure (3%ige Lsg.) als das vorteilhafteste Koagulationsmittel. Durch Carbolsäure gefällter Kautschuk scheint noch die vorteilhafte Eigenschaft zu besitzen, dass er viel weniger leicht die mit dem Auftreten widerlicher Gerüche verbundene Fäulnis erleidet, wie der durch Citronensäure gefällte Kautschuk. (In Deutsch-Ostafrika wird bisher der Saft wilder Apfelsinen und Zitronen als Koagulationsmittel benutzt.) (Der Pflanze 1905. 305—12. 11/11. 1905. Amani, Biolog.-landwirtschaftl. Inst.)

ALEXANDER.

A. Zimmermann, *Die Kultur und Kautschukgewinnung von Ficus-Arten*. Zusammenfassende Besprechung aller bisherigen Veröffentlichungen. Von den *Ficus*-Arten kommt speziell *Ficus elastica* für den plantagenmäßigen Anbau in Betracht. (Der Pflanze 1905. 321—51. 2/12. 1905. Amani, Biolog.-landwirtschaftl. Inst.)

ALEXANDER.

Rud. Ditmar, *Über den Einfluss des Schwefelgehaltes auf die Reißfestigkeit bei der Heißvulkanisation des Parakautschuks*. Vf. beschreibt Verss. zur Ermittlung des Einflusses, den der Schwefelgehalt auf die *Zerreißfestigkeit vulkanisierten Parakautschuks* ausübt. Proben von je 10 g gewaschenen, technischen Parakautschuks (Harzgehalt 6,27%, Aschengehalt 0,27%) wurden mit feinsten Schwefelmilch in Mengen zwischen 5 u. 40% homogen vermischt und in zylindrischen Formen aus Glas 50 Minuten lang bei 145° im Dampf (ca. 4—5 Atmosph.) vulkanisiert. Die Proben wurden dann von den Formen befreit, getrocknet und nach 3 Stdn. in einem Dynamometer von LÉON DELALOE in Paris zerrissen. Der Durchmesser der zylindrischen Proben betrug 17,5 mm. Sie wurden so eingespannt, dass die Höhe des Cylinders 2 cm betrug. Die aus den ermittelten Zahlen gezeichnete Reißkurve (Schwefelgehalt auf der Abszisse, Belastung bis zum Riß auf der Ordinate) steigt schnell bis zu einem Maximum (bei ca. 20% S) und fällt dann langsam bei weiter ansteigendem S-Gehalt. Die maximale Belastung bis zum Riß betrug 14,5 kg, die maximale Dehnung 9,7 cm. Aus den Resultaten ergibt sich, dass die Menge des

anzuwendenden Schwefels eine wichtige Rolle spielt bei der Herst. von Gegenständen, welche großen Widerstand gegen Zerreißen besitzen sollen. (Gummi-Ztg., Dresden 26. 394. 26/1. 1906. [Dez. 1905.] Graz, Kautschuk-Lab.) ALEXANDER.

A. Romagnoli, Über die Einwirkung wasserglashaltiger Waschmittel auf das Gewebe. Wasserglas ist nicht bloß ein Füllmittel, sondern besitzt auch ein gewisses Reinigungsvermögen durch chemische und mechanische Einw. Bei dem Waschprozess wird das Wasserglas durch das W. in freies NaOH und unl. SiO₂ zerlegt, bzw. bei Ggw. von Ca- und Mg-Carbonaten in Na₂CO₃ u. Ca-, bzw. Mg-Silikate. Zarte Leinengewebe leiden stark beim Gebrauch wasserglashaltiger Seifen, die Fasern werden brüchig und die Leinwand bekommt ein aufgerauhtes, flanel-artiges Aussehen. Deshalb dürfen Textilseifen kein Wasserglas enthalten, und ist überhaupt ein Wasserglaszusatz (10—20% fl. Wasserglas) nur bei derartigen Waschmitteln zu empfehlen, die für ordinäre, sehr schmutzige Baumwollwäsche bestimmt sind. Mehr Wasserglaszusatz ist kaum ratsam, da die mit solchen Seifen gewaschenen Stoffe rau und brüchig werden; eine derartige Seife kann höchstens als Reinigungsmittel für Personen dienen, die bei ihrem Berufe von Schweiß und Ruß bedeckt werden. (Industria saponiera; Seifensiederzeitung 33. 67. 31/1.) ROTH-Breslau.

Leo Neustadtl, Über die Transparenz des Paraffins. Beim Paraffin wird die durchscheinende Sorte höher bewertet, als die milchige. Verss. vom Vf. zeigen, daß nur solche Paraffinsorten vollkommen transparent sind, bei denen die FF. der einzelnen Paraffine in möglichst engen Grenzen liegen. In den vorliegenden Fällen, wo härtere Paraffinsorten vom F. 52—55° untersucht wurden, war es speziell die Anwesenheit von Weichparaffinen, welche die Transparenz verhinderte. (Chem.-Ztg. 30. 61—62. 24/1.) Woy.

G. Lunge, Das Verdrängungsverfahren von J. M. und W. Thomson zur Herstellung von Nitrozellulosen. Das in den Sprengstofffabriken der englischen Regierung angewandte Verdrängungsverf. beruht darauf, daß, wenn man W. sorgfältig auf die Oberfläche der Nitriermischung laufen läßt, während die S. unten langsam ablaufen kann, das W. die S. aus den Zwischenräumen der Nitrozellulose vollständig verdrängt, ohne daß die Temperatur wesentlich steigt, oder die S. sich erheblich verd.; ferner erreicht man dadurch Fortfall des Rauchens während der Nitrierung u. damit Verringerung der Gesundheitsschädlichkeit des Betriebes, Vereinfachung der Apparatur, Verminderung des Verlustes an Nitriersäure und Ersparnis an Waschwasser. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 2—4. 1/1. Zürich.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 4r. Nr. 166943 vom 11/2. 1904. [12/1. 1906].

Georg Buhlmann, Groß-Lichterfelde, Verfahren zur Herstellung von Glühstrümpfen. Nach diesem Verf. werden an Stelle der feinen einfachen u. drellierten Fäden solche verwendet, die wesentlich stärker sind als die bisher üblichen, und die durch starken Druck flach gepreßt sind, so daß der Faden eine flache, bandartige, feinwandige Gestalt bekommt. Dieses Plattdrücken des Fadens kann mit

oder ohne Anwendung von Wärme, Dampf, Appretur-, Mercerisations- u. anderen an sich bekannten Mitteln, und zwar sowohl vor dem Verstricken als auch nach demselben, sowohl vor dem Imprägnieren als nach demselben geschehen. Es können auch an Stelle eines solchen einfachen, dicken Fadens zwei oder mehr feinere parallellaufend oder mit schwacher Drehung der Strickmaschine zugeführt werden. Strümpfe aus solchen Fäden gestrickt, sind außerordentlich beständig in bezug auf Licht und Form, besitzen große Elastizität und bedeutende Lichtausbeute.

Kl. 5a. Nr. 167219 vom 24/1. 1903. [16/1. 1906].

Anton Wagner, Sehnde, Prov. Hann., *Verfahren zur Beseitigung der Endlaugen der Kalifabrikation durch Verwendung zum Bergeversatz*. Um die sonst nur schwierig zu beseitigenden *Endlaugen* (Chlormagnesiumlaugen der *Chlorkaliumfabrikation*) zum *Bergeversatz* geeignet zu machen, werden sie mit solchen Mengen Calciumoxyd versetzt, bis eine scheinbar trockene, nur ganz gering hygroskopische M. entsteht. Die bei der zwischen Chlormagnesium und Ätzkalk verlaufenden Rk. (Hydratisierung des Kalkes unter Bindung von W., B. von Chlorcalcium u. Magnesia) freiwerdende Wärme bewirkt eine teilweise Verdampfung des noch vorhandenen, freien W., wodurch sich das Festwerden der Lauge erklärt.

Kl. 6b. Nr. 166 628 vom 19/5. 1904. [8/1. 1906].

Heinrich Albert Hübner, Klinzy (Rußland), *Verfahren zum schnellen Dämpfen von ganzen Getreidekörnern, z. B. Maiskörnern, welche eine Vorbehandlung nicht erfahren haben, für Zwecke der Spiritus- und Presshefefabrikation*. Bisher wurden die mit k. W. in den Dämpfer gebrachten Körnerfrüchte durch Einleiten von Dampf bei geöffnetem oberem Lufthahn zum Kochen gebracht, worauf erst später durch Schließen des Lufthahnes und weiteres Zuleiten von Dampf der Druck auf 3 Atmosphären und darüber gebracht wurde. Zur Abkürzung der Dämpfdauer u. zur besseren Aufschließung des Körnerinhalts werden nun die Körner rasch in die mit kochendem W. beschickten Dämpfer geschüttet, worauf diese sofort dicht geschlossen werden, während durch das untere Dampfrohr ein möglichst kräftiger Dampfstrom eingeführt wird, um den Druck möglichst sofort auf 2—3 Atmosphären zu bringen, der dann behufs Vollendung des Dämpfprozesses in üblicher Weise auf 4 Atmosphären gesteigert werden kann. Um den Dämpfprozess durch kräftiges Durchmischen der M. noch weiter abzukürzen, kann zeitweilig auch durch das obere Dampfrohr Dampf unter vollem Druck zugeführt und nachdem die M. infolgedessen zur Ruhe gekommen ist, nach Schließen des oberen Dampfrohres der im oberen Teil des Dämpfers angesammelte Dampf ausgelassen werden, wodurch infolge des ununterbrochen von unten erfolgenden Einströmens von Dampf eine lebhaftige Bewegung des Dämpferinhalts eintritt.

Kl. 6b. Nr. 166831 vom 23/9. 1903. [8/1. 1906].

A. Baudry, Kiew, *Kombinationsverfahren zur ununterbrochenen Rektifikation nicht über 40 Volumenprozent Alkohol enthaltender Flüssigkeiten, z. B. von vergorener Maische*. Dieses Verf. zur ununterbrochener Rektifikation, z. B. zur *unmittelbaren Gewinnung von Feinsprit aus Kartoffelmaische* unterscheidet sich von den bekannten u. a. dadurch, daß die in die Rektifikationskolonne eintretenden alkoholischen Dämpfe vorher möglichst vollständig von flüchtigen Unreinigkeiten, Vorlauf, Nachlauf, Gasen und Gerüchen befreit werden, und daß auch der von den untersten Böden der Rektifikationskolonne abgezogene Rücklauf, bevor er in diese Kolonne zurückkommt, einer vorherigen Reinigung unterworfen wird, wodurch er von den flüchtigen Unreinigkeiten u. Gerüchen, die er möglicherweise doch noch enthalten könnte, befreit wird. Danach wird das neue Verf. in der Weise ausgeführt, daß

die Maische zwecks möglichst vollkommener Reinigung vom Vor- und Nachlauf beim Niedersinken in einer ersten Kolonne (I.) einer Anzahl von Aufkochungen unterworfen wird, dann in einer zweiten darunter befindlichen Kolonne (II.) wiederum aufgekocht wird und die aus dieser Kolonne austretenden, bereits reinen alkoh. Dämpfe in einer Ratifikationskolonne (III.) verstärkt werden, während der Rücklauf, der von gewissen untersten Böden dieser Kolonne (III.) abgezogen wird, und der die möglicherweise in diese Kolonne (III.) doch übergetretene, geringe Menge Nachlauf mit sich nimmt, in einer Kolonne (IV.) aufgekocht wird und die in den dabei entstehenden Dämpfen enthaltenen Unreinigkeiten zugleich mit den Unreinigkeiten, die in den Dämpfen der ersten Kolonne (I.) enthalten sind, in einer Separationskolonne (V.) niedergeschlagen werden, deren Rücklauf ganz oder teilweise in die Kolonne (IV.) abfließt.

Kl. 8k. Nr. 167168 vom 10/3. 1905. [17/1. 1906].

C. J. G. Mönning & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer zur Imprägnierung geeigneten, gegen Wasser und Chemikalien beständigen Masse.* Diese gegen W. und die meisten chemischen Einflüsse, z. B. SS., Säuredämpfe, Alkalien, A., Bzn., Fette, Petroleum etc. bei gewöhnlicher Temperatur widerstandsfähige M., welche in geschmolzenem Zustande ferner die Eigenschaft besitzt, poröse, bezw. durchlässige Stoffe und Gegenstände jeder Art vollständig zu durchdringen u. sie ebenfalls widerstandsfähig gegen W. und chemische Einflüsse zu machen, ohne ihr Aussehen u. ihre Form zu beeinflussen, wird erhalten, wenn man in geschmolzenem *Carnaubawachs Alaun* mit oder ohne Zusatz von Ölen oder Füllmitteln, wie Schlammkreide, Kieselgur etc., löst. Auch kann man die zu imprägnierenden Stoffe zuerst mit einer konz. Alaunlg., bezw. mit den Zusätzen behandeln u. alsdann mit dem geschmolzenen Wachs tränken.

Kl. 8m. Nr. 166308 vom 13/2. 1904. [4/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser.* Blaue Farbstoffe, die sich ohne Tanninbeize durch vorzügliche Wasch-, Seif-, Soda-, Alkali- u. Säureechtheit auszeichnen, werden auf pflanzlicher oder tierischer Faser erzeugt, wenn man *alkylierte Diaminobenzhydrole*, bezw. *alkylierte Diaminodiphenylmethane* und *p-Amino-* oder *p-Diamino-* oder *p-Amino-p-oxyderivate der Diphenylaminreihe* mit oder ohne Tanninzusatz entweder gleichzeitig oder nacheinander im Färbe- oder Druckwege auf die Faser bringt, trocknet und durch ein Oxydationsmittel, welches gleichzeitig oder nachträglich auf die Faser gebracht ist, unter Anwendung von Hitze oder Dampf innerhalb der Faser den Farbstoff bildet und fixiert. Durch reduzierende Mittel, wie Zinnsalz, Kaliumsulfit, Hydrosulfid etc., lassen sich in bekannter Weise Reserveeffekte erzielen; auch läßt sich das Verf. sehr gut mit dem des Pat. 134 559 (vgl. C. 1902. II. 773) kombinieren.

Kl. 8m. Nr. 166351 vom 1/11. 1904. [8/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Verbesserungen von Färbungen, die mit Chromierungsfarbstoffen erzielt werden.* Um die Echtheit von Färbungen, die mit *Chromierungsfarbstoffen* erzielt wurden, zu erhöhen, werden neben den Farbstoffen und einem Chromsalz gewisse, der Oxydation, bezw. Lackbildung fähige, nicht sulfurierte Körper, wie *Tannin*, *Gallussäure*, *Anthranilsäure*, *Hydrochinon*, *α -Naphthol*, *Dioxynaphtaline*, *Aminonaphtole* u. dergl. auf der Wollfaser niederschlagen; ein Überschufs dieser Stoffe ist zu vermeiden, oder es muß auch die Menge des Chroms erhöht werden, da sonst die beabsichtigte Echtheitssteigerung nicht erzielt wird.

Kl. 8m. Nr. 166835 vom 18/11. 1904. [12/1. 1905].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung konzentrierter, salzfreier Indigoweifsalkalilösungen*. Konz. Indigoweifsalkalilösungen werden erhalten, wenn man die salzhaltigen Indigoküpen unmittelbar oder die salzfreien Küpen nach Zusatz wasserlöslicher Salze mit Ä. behandelt, die entstandenen Schichten trennt und die abgeschiedene ätherhaltige Indigoweifsalkalilsg. (braune Mittelschicht) von Ä. durch Abdestillieren befreit. Die verbleibende klare konz. Küpe entspricht ohne weiteres allen Anforderungen der Indigofärberei. Eventuell kann die ätherhaltige Mittelschicht mit Kochsalz oder anderen Salzen versetzt werden, wodurch eine erneute Trennung in eine salzhaltige Unterlauge und eine ätherhaltige, etwa 40%ige Indigoweifsalkalilsg. erzielt wird, welche nach dem Abdestillieren des Ä. grofskristallinisch erstarrt.

Kl. 8n. Nr. 166717 vom 1/7. 1904. [9/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verwendung von Lithopon zur Erzielung eines reinen, haltbaren Ätzweifs*. An Stelle des bisher als mechanisch wirkende Blende den Hydrosulfitätzfarben zur Erzielung eines reinen und haltbaren Ätzweifs auf gefärbten Woll- u. Halbwollstoffen zugesetzten Zinkweifs wird nunmehr *Lithopon* (Gemenge von Schwefelzink und Bariumsulfat) verwendet. Die damit erzielten Drucke sind ebenso schön und weifs geätzt, wie die mit Zinkweifs hergestellten, und das erzeugte Weifs ist bedeutend beständiger.

Kl. 8n. Nr. 166783 vom 21/1. 1904. [15/1. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erhöhung der Ätzwirkung von Hydrosulfitformaldehyd*. Die Ätzwirkung der bekannten *Hydrosulfitformaldehydverbindungen* (*Hydrosulfit N-F* oder *Hyraldit*), welche bei gewissen Färbungen trotz ihrer starken Ätzwirkung kein völliges Weifs erzeugen, wird nun wesentlich erhöht, wenn man der Ätze *Oxyde oder Carbonate von Metallen wie Zink oder Magnesium* hinzufügt. Durch Versuche wurde festgestellt, dafs diese Oxyde (*Zinkoxyd*) u. Carbonate dabei nicht als Deckfarbe oder mechanische Blende (vgl. vorstehend) wirken, sondern vermutlich dadurch, dafs sie die Reduktionsprodd. der Wollfarbstoffe aufsaugen und von der Faser entfernen, und dadurch eine Wiederfärbung derselben durch Oxydation der genannten Reduktionsprodd. und damit ein Bräunen des erhaltenen Weifs verhindern.

Kl. 8n. Nr. 167077 vom 10/12. 1901. [12/1. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Neuerung im Verfahren zum Fixieren des Indanthrens*. Um beim Zeugdruck mit *Indanthrenen* den blauen, gemäß den Patt. 129845 und 129848 (vgl. C. 1902. I. 839) erhaltenen Farbstoffen nach dem Natronlaugeentwicklungsverf. lebhaftere klare Drucke u. ein tatelloses reines Weifs, und zwar im Kontinüebetrieb zu erzielen, zieht man die mit dem Farbstoff, *Eisen- vitriol* u. *Zinnchlorür* bedruckten Gewebe nach dem Passieren durch Natronlauge und nach dem Spülen durch verd. *Oxalsäurelösung* hindurch.

Kl. 10a. Nr. 166718 vom 9/4. 1902. [5/1. 1906].

Thaddeus Sobieski Constantine Lowe, Los Angeles (V. St. A.), *Verfahren und Ofenanlage zur Kokerzeugung mit Gewinnung der Nebenprodukte in Koksöfen nach Art der Bienenkorböfen*. Das Wesentliche des neuen Verf. besteht darin, dafs über derselben Ofenfüllung (Kohlen) die entstehenden Gase abwechselnd durch Einführung von Luft zur Erhitzung des Ofengewölbes verbrannt und nach Abstellung der Verbrennungsluft durch Rückstrahlung des erhitzten Ofengewölbes weiter entwickelt und unverbrannt abgeführt werden; dabei wird der Ofen in den Anheiz-

perioden zweckmäßig über die erforderliche Verkokungstemperatur hinaus erhitzt und in den Gasentwicklungsperioden Wasserdampf (aber nicht durch die erhitzten Kohlen) eingeleitet, der sich mit den Ofengasen umsetzt.

Kl. 10 a. Nr. 166719 vom 19/5. 1904. [5/1. 1906].

Gustav Reininger, Westend bei Berlin, *Verfahren zur Erhöhung der Cyan- und Ammoniakausbeute in Entgasungs- und Vergasungsöfen, namentlich bei der Verwertung von Brennstoffabfällen, in besonderen für sich oder in Vermischung mit Erz oder Gichtstaub in Koksöfen.* Zur Erhöhung der Ausbeute an den genannten Nebenprod. der Koksöfen, namentlich bei Verwertung von Brennstoffabfällen für sich oder in Mischung mit Erz oder Gichtstaub zur Erzeugung druckfesten Schmelzkoks wird nun dem Brennstoff *Calciumcarbid*, welches mit wasserfreiem Teer oder anderen wasserfreien organischen Bindemitteln wie Pech, Melasse, Sulfitzelluloseablauge, Masut, Kohlehydraten eingebunden ist, zugesetzt und während des Erhitzens *Stickstoff* oder hochstickstoffhaltige Gasgemische (z. B. Gicht- oder Rauchgas, für Generatoren mit Nebenproduktengewinnung: Luft) durch die Ofenbeschickung geleitet. Die Einbindung des Calciumcarbids mit den wasserfreien organischen Bindemitteln hat noch den besonderen Zweck, durch Umhüllung der Carbidteilchen diese vor der vorzeitigen Zers. durch die Feuchtigkeit der Brennstoffe zu schützen.

Kl. 10 a. Nr. 166944 vom 2/5. 1903. [19/1. 1906].

Theodor von Bauer, Berlin, *Liegender Koksofen mit Zuführung von Wasserdampf in die Kammerfüllung zur Erhöhung der Ausbeute an Teer und Ammoniak.* Das Einleiten des Dampfes fand bisher durch die Seitenwände des Ofens statt, infolgedessen aber die Wände abgekühlt wurden und der Dampf durch die an den Wänden zunächst sich bildenden, immer zunehmenden Kokslagen hindurchtreten muß, um zu den in der Kammermitte befindlichen, noch nicht verkokten Kohlen zu gelangen. Diese Übelstände werden nun dadurch vermieden, daß der Dampf ohne Störung des fortschreitenden Verkohlungsprozesses in der Richtung der mittleren Längsachse des Kammerraumes von unten in diesen eingeleitet wird, wodurch die Einw. des Dampfes, von der Mitte ausgehend, nur auf unverkohlte Kohle trifft und großer Dampfverbrauch und Wärmeverluste vermieden werden. Dabei wird der Dampfverteilungskanal im Kammerboden vorteilhaft aus gelochten Steinen derart hergestellt, daß ein zusammenhängender Kanalstrang in der Mitte der Ofensohle entsteht, von welchem aus zahlreiche kurze Abzweigungen in die Kammer führen.

Kl. 10 a. Nr. 166972 vom 6/10. 1903. [8/1. 1906].

Franz von Dahmen und P. Hagyi Risto & Co., Wien, *Verfahren zur Herstellung von Koks aus Teer, Petroleum u. dgl.* Um einen sehr guten Koks aus Teer, Petroleum, Rückständen der Schmierölfabrikation u. dgl. zu gewinnen, wird das Ausgangsmaterial (Teer) sd. h. in die Verkokungsretorten eingebracht, was unter Zerstäubung des h. Teers oder durch Einführung des letzteren, in Mischung mit verbrennlichen Füllstoffen, in Breiform erfolgen kann. Dabei werden die Retorten schon bei Einführung des h. Teers oder des Gemisches und während der ganzen Verkokung in Weißglut erhalten.

Kl. 10 b. Nr. 165804 vom 12/8. 1904. [5/1. 1906].

Felix Richter, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung witterungsbeständiger Briketts aus Braunkohle und Kalk.* Um den zur Erzeugung witterungsbeständiger Briketts aus Braunkohle durch Beigabe von Schwefelsäure zu letzterer bisher in der Braunkohle erzeugten Gips billiger zu erhalten, wird nun der Braunkohle so viel pulverisierter gebrannter Kalk zugesetzt, als dem natürlichen Schwefelsäure-

gehalt der Braunkohle entspricht, worauf die M. in üblicher Weise durch hohen Druck brikettiert wird. Der Schwefelsäuregehalt der Braunkohle ist so zu verstehen, daß es sich dabei um das V. von sauren schwefelsauren Salzen und von Schwefelkies handelt.

Kl. 10b. Nr. 166836 vom 9/12. 1904. [4/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165804 vom 12/8. 1904; vgl. vorstehend.)

Felix Richter, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung witterungsbeständiger Briketts aus Braunkohle und Kalk*. Das Verf. des Hauptpatents wird nun dahin abgeändert, daß das Kohle-Kalkgemenge vor der Pressung einer Erwärmung ausgesetzt wird, wodurch die Erschließung der zur nachfolgenden Gipsbildung erforderlichlichen nötigen Schwefelsäure aus deren in der Kohle enthaltenen Verbb. beim Pressen befördert werden soll.

Kl. 12k. Nr. 166747 vom 6/10. 1904. [2/1. 1906].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Ammoniak aus Gaswasser*. Man hat die bisher schon erfolgende Austreibung der Kohlensäure u. des Schwefelwasserstoffs aus dem Gaswasser vor der eigentlichen Abtreibung des Ammoniaks dadurch bewirkt, daß man als Wärmequelle die Wärme des aus dem Destillierapp. austretenden abgetriebenen Gaswassers und der abziehenden Ammoniakdämpfe neben direktem Dampf benutzte, was aber eine genaue Temperaturregulierung erforderte, da zur ammoniakverlustfreien Austreibung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs etwa 90° nötig sind. Um diese Regulierung entbehrlich zu machen, wird die Erwärmung sowohl durch das Abwasser, als auch das abziehende Ammoniakgas, welche beide etwa 100° h. sind, ohne Zufuhr direkten Dampfes bewirkt.

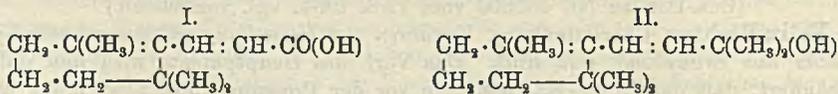
Kl. 12k. Nr. 166973 vom 28/4. 1905. [5/1. 1906].

Ernst Chur, Delbrück b. Köln, *Kohlensäurewäscher*. Um das aus Gaswasser oder dgl. abgetriebene *Ammoniak* kohlenensäure- und schwefelwasserstofffrei zu machen, leitet man es durch mit Kalkmilch beschickte Kohlensäurewäscher, in welchen sich Tauchglocken befinden, die das Ammoniak zwingen, durch die Kalkmilch hindurchzugehen. Um den Reinigungseffekt zu erhöhen, nimmt man hierbei eine erhebliche Tauchhöhe an, was aber infolge des zu überwindenden Druckes u. s. w. Nachteile im Gefolge hat. Diese sollen nun dadurch vermieden werden, daß der Tauchbehälter durch senkrechte Scheidewandungen in einzelne rechteckige Kammern geteilt wird, denen die Gase durch eingehängte, entsprechend gestaltete Tauchglocken gleichzeitig zugeführt werden, wobei die einzelnen Kammern derart miteinander verbunden sind, daß die Kalkmilch gezwungen ist, diese der Reihe nach zu durchstreichen. Infolgedessen kann bei niedriger Tauchung durch den langen Weg, welchen die Kalkmilch im Behälter nimmt, eine gute Waschung erreicht werden. Zweckmäßig wird man dabei parallel zu den Längsseiten der Tauchglocken zu beiden Seiten dieser noch gebogene Scheidewandungen anordnen, durch welche die mit den Gasen aufwärtssteigende Kalkmilch gezwungen wird, beim Durchfließen der Kammern sich fortwährend im senkrechten Kreislauf zu bewegen.

Kl. 12o. Nr. 166898 vom 29/5. 1903. [13/1. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen*. Es wurde gefunden, daß durch Einw. eines Überschusses von Magnesiumhalogenalkyl-, bzw. -aryldoppelverbb. des bekannten Typus: $\text{Mg} \left\langle \begin{array}{l} \text{Halogen} \\ \text{X} \end{array} \right.$ Äther auf Carbonsäuren der allgemeinen Formel: $\text{R} \cdot \text{CO}(\text{OH})$ (worin

R einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet) magnesiumhaltige Zwischenprodd. entstehen, die durch bloße Einw. von W., event. unter Zusatz einer S., in tertiäre Alkohole übergehen. So gibt die äth. Lsg. von *Magnesiumbrommethyl* mit *Isobuttersäure* unter Entw. von Methan eine Mg-Verb., die mit Eis und verd. Schwefelsäure den tertiären *Hexylalkohol*, $(C_6H_7)(CH_3)_2C(OH)$, Kp. 117°, liefert. Aus *Magnesiumbromäthyläther*lsg. u. *Benzoesäure* entsteht unter Äthanentw. ein Nd., der nach der Zers.



mit Eis und verd. Schwefelsäure, *Diäthylphenylcarbinol*, $(C_6H_5)(C_2H_5)_2C(OH)$; Kp₁₂. 110°, gibt. In analoger Weise gewinnt man *Dimethylphenylcarbinol*. Ebenso erhält man aus *Magnesiumbrommethyläther*lsg. und *Cyklocitrylidenessigsäure* (I.) das entsprechende *Carbinol* der Formel II., ein farbloses Öl, Kp₁₂. 130°.

Kl. 12 o. Nr. 166899 vom 14/7. 1903. [16/1. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen*. Durch Einw. von Magnesiumhalogenalkyl- oder -aryldoppolverbb. des Typus: X·Mg·Halogen·Äther auf Salze von Carbonsäuren der Formel R·CO(OMe) (worin R einen Alkyl- oder Arylrest u. Me ein einwertiges, salzbildendes Atom, bezw. eine gleichwertige Gruppe, wie NH₄, bedeutet) entstehen magnesiumhaltige Zwischenprodd., die durch bloße Einw. von W., ev. unter Zusatz einer S., in tertiäre Alkohole übergehen, so daß man auf diesem Wege, also von Salzen der Carbonsäuren ausgehend, glatt zu tertiären Alkoholen gelangen kann. Aus der Ä.-Lsg. von *Magnesiumjodmethyl* und in Ä. suspendiertem, gepulvertem *Kaliumacetat* entsteht unter Wärmeentw. das Zwischenprod., das bei der Zers. *Trimethylcarbinol* liefert. Ersetzt man Magnesiumjodmethylat durch die Äthylverb., so entsteht *Methylidiäthylcarbinol*. In analoger Weise gewinnt man aus *benzoesaurem Natrium* das *Diäthylphenylcarbinol*, Kp₁₂. 110°, sowie das *Dimethylphenylcarbinol*; aus Brombenzol und Kaliumacetat das *Methylidiphenylcarbinol*, $(CH_3)(C_6H_5)_2C(OH)$. Ferner erhält man aus dem Natriumsalz der *Cyklocitrylidenessigsäure* u. Magnesiumbrommethyl das entsprechende *Carbinol* vom Kp₁₂. 130° (vgl. Patentschrift 166898; vorstehend).

Kl. 12 p. Nr. 166974 vom 20/8. 1903. [2/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163039 vom 27/8. 1901; vgl. C. 1905. II. 1140.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen*. Zur Überführung von *Phenylglycin* und analoger Verb. in *Indoxyl* werden nunmehr an Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten Alkali- und Erdalkalimetalle deren Wasserstoffverb. (*Hydrite*) als Kondensationsmittel verwendet.

Kl. 12 q. Nr. 167053 vom 9/1. 1904. [10/1. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydraminen*. Diese neue Gruppe stark anästhesierend wirkender Stoffe werden erhalten, wenn man stickstoffhaltige Derivate der *p-Dialkylaminobenzophenone* der Zus.: $C_6H_5 \cdot C^{(O)} \cdot C_6H_4 \cdot N^{(O)}(Alkyl)_2$, insbesondere dessen Oxime u. Hydrazone, in schwach saurer, neutraler oder alkal. Lsg. mit den üblichen Reduktionsmitteln, z. B. mittels metallischen Natriums oder auf elektrolytischem Wege, reduziert. — Die als Ausgangsmaterialien dienenden Oxime der Dialkylaminobenzophenone erhält man durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat u. Natronlauge auf die Ketone in alkoh.-wss. Lsg., die Phenylhydrazone mit Hilfe von Phenylhydrazin in essigsaurer alkoh. Lsg.

Das Oxim des *p*-Dimethylaminobenzophenons bildet farblose Prismen, F. 152—154°; das Phenylhydrazon des *p*-Dimethylaminobenzophenons ist farblos, kristallisiert in kurzen Prismen, F. 105°; das Oxim des *p*-Diäthylaminobenzophenons kristallisiert in farblosen Nadeln, F. 175—177°; das Phenylhydrazon des *p*-Diäthylaminobenzophenons wird in Form eines Öles gewonnen. — Die Patentschrift beschreibt die Darst. des *p*-Dimethylaminobenzohydrilamins durch Reduktion des *p*-Dimethylaminobenzophenonoxims mittels Natrium und auf elektrolytischem Wege. Die Base, farblose Spießes, F. 82,5°, ist ll. in k. A. und Bzl., wl. in Lg.; das Monochlorhydrat bildet in W. zwl. Blättchen, F. 180—187°. — Das durch Reduktion des *p*-Diäthylaminobenzophenonphenylhydrazons mittels Natriumamalgams erhaltene *p*-Diäthylaminobenzohydrilamin bildet farblose Blättchen, F. 120—121°, wl. in Lg., in anderen organ. Solvenzien ll.; das Chlorhydrat bildet voluminöse, in k. W. wl. Nadeln.

Kl. 12 q. Nr. 167211 vom 30/1. 1904. [13/1. 1906].

Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, St. Fons b. Lyon, *Verfahren zur Darstellung von Hydroxyderivaten der Benzolreihe und deren Substitutionsprodukten*. Der Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl gelingt bei vielen substituierten aromatischen Diazoverbb. und ihren Äthern nur schwierig (vgl. franz. Pat. 228539 und DRP. 95339; C. 98. I. 542). In vollständig glatter Weise läßt sich die Zers. nun durchführen, wenn die Diazoverb. mit einer auf etwa 100° erhitzten Lsg. von Kupfersulfat zusammengebracht wird. Dafs Cuprosalze mit Diazoniumsalzen unter B. von Phenol reagieren, ist von HANTZSCH und BLAGDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2547. Abs. 2) wahrscheinlich gemacht worden. Kupfersulfat ist aber von diesen Autoren nicht verwendet worden, und vor allem geht daraus nicht hervor, dafs dieses oder andere Kupfersalze die Darst. substituiertes Phenole erleichtere, worin gerade das Wesen des vorliegenden Verf. liegt. Zweckmäfsig arbeitet man dabei so, dafs man die entsprechende Diazoverb. in eine (zweckmäfsig zum Sieden) erhitzte wss. Lsg. von Kupfersulfat einfliefsen läßt und gegebenenfalls hierbei die Siedetemperatur aufrecht erhält, bezw. Wasserdampf durch die Reaktionsmasse leitet. Die Patentschrift beschreibt die Darst. von Guajakol aus *o*-Anisidin, von Brenzkatechin aus *o*-Aminophenol, von Hydrochinon aus *p*-Aminophenol und von *o*-Kresol aus *o*-Toluidin.

Kl. 12 r. Nr. 166723 vom 27/1. 1904. [10/1. 1906].

de Clercq's Patent-Gesellschaft zur Fabrikation von Teer- und Dachpappen-Maschinen m. b. H., Berlin, *Feuer- und überschümsicherer Destillationsapparat für Teer und andere entzündliche Stoffe*. Dieser Destillationsapp. besteht aus einem Heizschlangensystem, einer geschlossenen Blase und einer Pumpe, die durch Leitungen so verbunden sind, dafs nicht das ganze zu destillierende Flüssigkeitsquantum, sondern nur die Füllung der Heizschlange mit der Feuerstelle in direkte Berührung kommen kann, und die zu destillierende Fl. durch die Pumpe in eine zirkulierende Bewegung zwischen der Feuerstelle und der Blase gebracht wird, welche bei Erhitzung des Heizsystems eine Dest. des Teers in der Blase zur Folge hat.

Kl. 12 r. Nr. 166975 vom 31/5. 1903. [6/1. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung dermatologisch wirksamer, nicht nachdunkelnder, hochsiedender Steinkohlenteeröle*. Von allen Teerarten, welche dermatologische Verwendung finden, ist der Steinkohlenteer der wirksamste. Seiner allgemeineren Anwendung stehen indes besonders seine schwarze Farbe und die zähe Konsistenz im Wege. Man hat daher versucht, die wirksamen Bestandteile des Steinkohlenteers, welche man bisher lediglich in den verschiedenartigen Phenolen erblickte, in reiner Form darzustellen und an Stelle des Teers

zu verwenden. Diese Substanzen vermochten jedoch trotz ihrer Reinheit den rohen Teer nicht zu verdrängen, da ihre Wrkg. von der des Teers verschieden ist. Es wurde nun gefunden, daß die dermatologisch wirksamen Bestandteile des Teers weniger in den Phenolen, als vielmehr in den hochsiedenden KW-stoffen zu erblicken sind, welche bisher bei der Teerdest. als Abfallprodd. betrachtet und in reiner Form noch nicht dargestellt worden sind. Es hat sich nun ergeben, daß diese Öle in ähnlicher Weise gereinigt werden könnten wie etwa das Naphtalin. Das neue Verf. besteht demnach darin, daß die genannten hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers nach Entfernung der sauren und basischen Bestandteile durch gründliche Alkali- und Säurewäsche einer wiederholten Behandlung mit 2—3% einer starken Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur, und zwar eventuell unter Zugabe einer geringen Menge eines Oxydationsmittels, und hierauf einer gründlichen Alkaliwäsche unterworfen und zum Schluß in nichtmetallischen oder Gefäßen aus Edelmetall, am besten unter Vakuum, destilliert werden. Würde man diese Dest. in gleicher Weise wie bei dem Naphtalin ausführen, so erhielte man zwar hellgelbe Destillate, die jedoch in kurzer Zeit wieder bis braun und schwarz nachdunkeln. Der Grund hierfür liegt, wie sich herausstellte, in der überraschenden Empfindlichkeit dieser KW-stoffe gegen unedle Metalle, wie Kupfer, Zinn, Eisen und selbst Hartblei und Phosphorbronze, aus denen die Destillierapp. für die aromatischen KW-stoffe gefertigt zu sein pflegen. Das neue Reinigungsverf. besteht also in einer Kombination des beim Naphtalin üblichen chemischen Verf. mit der Dest. aus nichtmetallischen oder Gefäßen aus Edelmetallen.

Kl. 18a. Nr. 167033 vom 16/9. 1904. [12/1. 1906].

Gustav Reininger, Westend b. Berlin, *Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute an Cyan- oder Ammoniakverbindungen bei dem Hochofenbetrieb*. Man hat bereits *Erdalkalicarbidbildungsgemische* (Oxyde und andere schlackenbildende Stoffe vermischt mit Kohle) mit dem Gebläsewind in den Hochofen eingeführt, um den Gang des Ofens gleichmäßiger zu gestalten. Dies wird nun in vollkommenerer Weise unter gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute des Hochofens an Cyan und Ammoniak erreicht, wenn dem Ofen fertiges *Erdalkalicarbid*, u. zwar am besten in der Zone, in welcher die Innentemperatur 800—1000° beträgt, zugeführt wird.

Kl. 18a. Nr. 167034 vom 23/6. 1904. [13/1. 1906].

Gustav Reininger, Westend b. Berlin, *Verfahren zum Zementieren und Härten von Gegenständen aus Eisen und weichem Stahl*. In dem sich bei höherer Tempe-

ratur gemäß der Gleichung:
$$\text{N} \begin{array}{l} \swarrow \text{COH} \\ \leftarrow \text{H} \\ \searrow \text{H} \end{array} = \text{H}_2\text{O} + \text{HCN}$$
 in Cyanwasserstoff und W.

zerlegenden *ameisensauren Ammoniak* wurde ein vorzügliches Zementierungs- und Härtungsmittel für Eisen und weichen Stahl gefunden, und zwar werden zum Härten die Gegenstände aus diesen Metallen in der Rotglut der Einw. von Lsgg. dieses Salzes unterworfen.

Kl. 21r. Nr. 167110 vom 25/11. 1904. [17/1. 1906].

Schott & Gen., Glaswerk, Jena, *Quecksilberlampe mit Einsatzrohr*. Bei dieser Quecksilberlampe ist zwischen dem Lampenrohr und dem Einsatzrohr kein Raum vorhanden, damit auch bei geneigter oder wagerechter Lage der Lampe eine Deformation des Einsatzrohres nicht eintreten kann, wenn dessen Rohr sich bis zur Erweichungstemperatur erhitzt.

Kl. 21g. Nr. 165501 vom 21/9. 1904. [9/1. 1906].

Hugo Lieber, New-York, Verfahren zur Herstellung wirksamer Radiumpräparate. Da das Radium im wesentlichen nur Oberflächenwrkg. besitzt, so ist es angezeigt, das Radium auf einer großen Oberfläche zu verteilen, wenn man bei Anwendung einer geringen Radiummenge einen großen Nutzeffekt haben will. Dieses wird nun dadurch erreicht, daß man die Oberfläche eines festen Körpers mit einer Radiumlsg. überzieht und darauf das Lösungsmittel vom Radium durch Verdampfen abscheidet. Hierbei ist es vorteilhaft, das Radium in einer Schutzschicht einzubetten, oder damit zu überziehen. Ferner empfiehlt es sich, um eine feste Verb. des Radiums mit dem Träger herbeizuführen, als Träger einen Körper zu wählen, welcher durch die Radiumlsg. erweicht wird, also vorteilhaft *Zelluloid*. Aus der Lsg. kann zugleich mit dem Radium auch die Schutzmasse aus wesentlich indifferentem Material (also etwa Kollodium) abgeschieden werden.

Kl. 22a. Nr. 166980 vom 11/8. 1904. [5/1. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffs. Ein Farbstoff, der auf Wolle in schwefelsaurem Bade rotbraune Färbungen erzeugt, die bei einer Nachbehandlung mit Bichromat in ein sehr echtes Orangebraun übergehen, wird nun erhalten, wenn das aus diazotiertem *Nitrobenzidin* und einem Molekül *Salicylsäure* in bekannter Weise dargestellte *Zwischenprodukt* mit einem Molekül *1-Naphtol-2-sulfosäure* kombiniert wird; dies ist einigermaßen überraschend, da das *Zwischenprod.* aus *Nitrobenzidin* u. *Salicylsäure* mit *Naphtol-sulfosäuren* (z. B. der 1,4-, 2,6-, 2,8-Naphtolsulfosäure) stets nur rote Farbstoffe ergibt.

Kl. 22a. Nr. 167143 vom 4/11. 1904. [13/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs. Ein wertvoller beizenfärbender Monoazofarbstoff, welcher sich durch schöne Nuance u. Echtheit auszeichnet, wird erhalten, wenn man die Diazoverb. des *5-Nitro-2-aminophenols* mit *2,3-Aminonaphtol-6-sulfosäure* kombiniert. Auf chromgebeizter Wolle erzeugt der Farbstoff tief blauschwarze Töne von bemerkenswerter Echtheit.

Kl. 22a. Nr. 167203 vom 27/11. 1903. [17/1. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe. Die *α-Naphtol-o-sulfosäure* hat sich bisher zur Darst. von Azofarbstoffen nicht bewährt. Es wurde aber nunmehr gefunden, daß die aus dieser S. mit den Diazoverbb. der *Orthoaminophenolderivate* erhaltenen Farbstoffe beim Nachchromieren auf der Faser Färbungen von ganz hervorragender Echtheit liefern. Sie widerstehen der stärksten Wäsche und Walke, ohne an Intensität zu verlieren, und färben bei diesen Prozessen etwa gleichzeitig vorhandene weiße Wolle gar nicht, und weiße Baumwolle nur in äußerst geringen Spuren an. Die Nuance schwankt, je nach der angewendeten Diazoverb., von einem rotstichigen bis zu einem grünstichigen Schwarz.

Kl. 22a. Nr. 166864 vom 7/10. 1903. [5/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung eines gelben Schwefelfarbstoffs. Ein gelber Schwefelfarbstoff von großer Klarheit u. großer Echtheit entsteht, wenn man das *Prod. (Thioharnstoff)*, welches bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf *m-Toluyldiamin* entsteht, in Ggw. von *Benzidin* mit Schwefel auf höhere Temperatur, z. B. 190—220°, erhitzt und das so gewonnene Schwefelungsprod. in Schwefelalkalien l. Der so mittels *Benzidin* erhaltene Schwefelfarbstoff färbt ganz außerordentlich viel reiner und mit ganz

anderer Nuance als die im französischen Patent 326113 beschriebenen Farbstoffe. Das Benzidin wirkt hierbei nicht als einfaches Verdünnungsmittel, wie daraus hervorgeht, daß die gleiche Wrkg. wie durch Benzidin nicht auch durch Anilin und Glycerin hervorgebracht werden kann. Durch Variierung der Temperatur und der Zeit bei der Schwefelung kann die Nuance etwas mehr oder weniger nach der roten Seite hin verschoben werden. Was das Ausgangsmaterial, den Thioharnstoff, anbelangt, so können auch bei der Darst. dieses Variationen eintreten; wird z. B. der Schwefelkohlenstoff nach erfolgter Einw. auf das Diamin bei sehr niedriger Temperatur abdestilliert, so ist der erhaltene Thioharnstoff in Salzsäure etwas mehr l., als der bei höherer Temperatur hergestellte; im wesentlichen bleibt jedoch hierbei das Ausgangsprod. für die Schwefelung dasselbe.

Kl. 22a. Nr. 166981 vom 17/3. 1905. [6/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166865 vom 13/12. 1904; vgl. S. 520.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffs*. Bei der Erzeugung des Farbstoffs des Hauptpat. kann das Acet-p-toluidin mit gleichem Erfolg durch *Acet-o-toluidin* ersetzt werden.

Kl. 89k. Nr. 166778 vom 24/3. 1903. [22/12. 1905].

Robert Goldschmidt, Taikowitz, Mähren, und **Jan Hasek**, Smichow b. Prag, Böhmen, *Verfahren zur Entfernung des Fruchtwassers aus Kartoffelreißel zwecks Stärkegewinnung*. Um die Abscheidung des *Fruchtwassers* aus dem *Kartoffelreißel* durch *Centrifugieren* ohne Stärkeverluste zu erzielen, wird nun das feine Kartoffelreißel mit Mineralsäure (schwefliger S.) oder Alkalien in üblicher Weise vorbehandelt und sodann in einer mit entsprechenden Einlagen versehenen Siebcentrifuge so centrifugiert, daß im abgehenden Fruchtwasser keine Stärke enthalten ist. Dazu ist die gelochte Trommel mit einem Messingdrahtgeflecht, auf welches sich ein fein gelochtes Kupfersiebblech anlegt, versehen. Die Einlage besteht aus leichtem, jedoch entsprechend dichtem Filtertuch, welches faltenfrei an das feingelochte Kupfersieb angespannt wird. Durch diesen Vorgang wird die Adhäsion des Zellrestes, der Schalentteile und der Stärkekörner aufgehoben, es werden die sämtlichen Stärkekörner aus ihren Zellwänden herausgeschleudert und so weit von den Schalen getrennt, daß aus dem in der Centrifuge verbleibenden Schleudergut die Gewinnung von reiner Prima- und Sekundastärke durch weitere Behandlung desselben (Trocknen, Mahlen, Sichten) in einfacher Weise möglich ist.

Bibliographie.

- Le Verrier, U.**, *Métallurgie générale. Procédés métallurgiques et étude des Metaux*. Paris 1905. gr. in-8. 403 pg. av. 10 planches et 138 figures. Mark 10.
- Litschauer, R.**, *Isomerie u. Polymorphie. Die Versuche zur Erklärung der allotropen Modifikationen*. Römerstadt 1904. 8. 22 SS. Mark 1,20.
- Markert, F.**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Körpern*. Dresden 1904. 8. 67 SS. Mark 1,50.
- Mellor, J. W.**, *Crystallisation of Iron and Steel. Introduction to study of Metallography*. London 1905. 8. 154 pg. with figures. cloth. Mark 5,20.
- Szajnocha, L.**, *Die Petroleumindustrie Galiziens*. 2. Auflage. Leipzig 1905. Lex. 8. 34 SS. mit 3 Tabellen und 1 Karte. Mark 1,50.