

Apparate.

Rud. L. Steinlen, *Neuer Filtrierkonus*. Vf. hat aus Porzellan einen Konus konstruiert von der Form eines (je nach der Größe des Trichters 8- oder 16-mal gefalteten) Faltenfilters; die Rippen sind hohl, verlaufen in einer sanften Kurve u. gehen oben in eine Art Trichter aus. — Der Konus kann auch zum *Durchsiehen visköser oder dickfl. Lsgg.* dienen; dazu wird der Konus in den Trichter eingesetzt, mit Leinwand bedeckt und die Fl. eingegossen; die Leinwand legt sich durch den Druck der Lsg. fest an die gelochten Rippen und wirkt als Faltenfilter. — Zu beziehen von C. GERHARDT, Bonn. — D.R.G.M. (Chem.-Ztg. 30. 40. 17/1. Fayencerie ST. AMAND & HAMAGE.) BLOCH.

Gustav Christ & Co., *Neuere Laboratoriumspumpen*. Es werden eigene Kolbenluftpumpen beschrieben, *Luftpumpen* für Handbetrieb, mit Riemenscheiben, Vereinigung der Luftpumpe mit einem Elektromotor, mit einer Wasserturbine oder einem Heißluftmotor oder einer Dampfmaschine. — Die erreichbare Luftverdünnung mit einer einfachen Laboratoriumsluftpumpe ist 15—20 mm Hg; die Pumpe kann auch zum Komprimieren von Luft und anderen Gasen bis auf 2 Atmosphären verwendet werden. Zur Erzielung höherer Verdünnung (10 mm) werden zwei Pumpencylinder hintereinander geschaltet (zweistufige Pumpe); als Zwillingspumpe ist ihre Leistung die doppelte. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 43—44. 15/10. 1905. Berlin.) BLOCH.

F. Emich, *Kleine Mitteilungen aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule Graz*. 1. *Sterngebläse*. Gebläse mit drei zueinander in Winkeln stehenden Brennern; eignet sich besonders dazu, zusammenstoßende Glasröhrenden gleichmäßig zu erhitzen, wo ein Erhitzen mit einer einzigen Gebläseflamme unbequem oder ungenügend ist. Bei Horizontalstellung zweier Stichel-Flammen u. Anwendung einer vierten vertikalen Flamme können damit Tiegel sehr wirksam erhitzt werden. — 2. *Vorlesungsthermoskop*. Zur Demonstration von Temperaturänderungen bei chemischen Rkk. Die z. B. beim Mischen zweier Fl. in einem Reagensglas auftretende Erwärmung oder Abkühlung verschiebt durch ein abgeschlossenes Volumen Luft eine Flüssigkeitssäule vom Nullpunkt aus nach der einen oder anderen Seite und gibt so den Sinn der Wärmetönung an. — 3. *Einfaches Heizdrahtvoltmeter für Wechsel- und Gleichstrom*. Die Beschreibung dieses Instrumentes, sowie die Abbildung der 3 hier beschriebenen Vorrichtungen sind aus dem Original zu ersehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 17—18. 1/10. [Juni] 1905.) BLOCH.

Mario Betti, *Einfache Form eines Gasometers mit beliebig zu regelndem, konstantem Druck*. (Gaz. chim. ital. 35. II. 537—39. — C. 1905. I. 977.) BLOCH.

R. Kuhn, *Apparat zur Teerdestillation für Laboratoriumszwecke*. Der in erster X. 1.

Linie zur glatten Dest. von wasserreichen Teeren dienende App. ist bestimmt, das lästige Überschäumen des Teers zu verhindern. Er besteht aus einem Scheidetrichter (Fassungsvermögen 5 kg Teer), einem Kolben aus Kupfer, hart gelötet in Erlentmeyerform, und einem Stativ, an welchem diese Teile verschiebbar sind. An den Kolben ist ein Siederohr angesetzt, das das Destillat zum Kühler leitet. Der kupferne Kolben hat ebenfalls einen Inhalt von 5 kg u. ist dicht mit dem Trichterrohr verbunden. — Man läßt etwa 2—2½ kg Teer in den Kolben fließen, schließt den Hahn des Scheidetrichters, bringt die Dest. in Gang, öffnet den Hahn wieder und läßt kontinuierlich Teer zufließen. Bei dicken Teeren wird der Hahn ganz geöffnet, bei dünnen muß die Hahnstellung reguliert werden. Ist W. u. Leichtölperiode vorbei, so wird der Scheidetrichter abgehoben und der Kolben durch einen Korkstopfen verschlossen. — Zu beziehen von den Vereinigten Fabr. für Laboratoriumsbedarf, Berlin. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 19—20. Oktober 1905.)

BLOCH.

Wilh. Küppers und Kurt Arndt, *Neuerungen im Präzisionswagenbau für die chemische Industrie*. Überblick über Neuerungen im Bau u. Gebrauch von Wagen, auch für speziell wissenschaftliche Zwecke. Vielfach werden jetzt Argentan, Aluminium und Magnalium als Balkenmaterial benutzt. Einer Vergoldung ist Platinierung u. Vernickelung vorzuziehen. Die Abhandlung enthält viele Abbildungen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 14—17. 1/10. 38—43. 15/10. 1905. Charlottenburg.)

BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie*. Bericht über Arbeiten des 2. Halbjahres 1905. (Chem. Ztschr. 5. 30—33. 20/1. Breslau.)

WOY.

R. Luther, *Aus der Praxis des physikalisch-chemischen Unterrichts*. Es wird als sehr störend empfunden, daß die verschiedenen Autoren die *thermodynamischen Größen* mit verschiedenen Bezeichnungen und oft entgegengesetzten Vorzeichen angeben. Vf. stellt daher die in den einzelnen Lehrbüchern gebrauchten Symbole übersichtlich zusammen. Ferner gibt er einen neuen, für den Unterricht geeigneten Beweis der VAN'T HOFF'schen Gesetze für verdünnte Lösungen ($p = RT$); derselbe fußt 1. auf den Gasgesetzen, 2. auf dem HENRY'schen Gesetz, 3. auf der Tatsache, daß der osmotische Druck für unendlich verd. Lsgg. Null ist. VAN'T HOFF leitet die maximale Arbeit, die ein chemischer Vorgang bei konstanter Temperatur leisten kann, ab mit Hilfe seines sogenannten „Gleichgewichtskastens“. Dieser ist jedoch nur anwendbar, wenn die Reaktionsprodd. nicht ihrerseits wieder dissociieren, wie z. B. $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$. In diesem Falle müßte man zur Realisierung des Vorganges die Dissociation des NH_4Cl während seiner Ausdehnung auf den Gleichgewichtsdruck verzögern, was durch die Einführung idealer negativer Katalysatoren gelingt, während andererseits entsprechende positive Katalysatoren die Gleichgewichtseinstellung im Gleichgewichtskasten selbst unendlich rasch besorgen. Ein solcher Katalysator ist für NH_4Cl z. B. Wasserdampf, bezw. völlige Trockenheit.

Es soll häufig ausgedrückt werden, daß eine Größe y gleichzeitig mit einer anderen x wächst oder umgekehrt, daß y abnimmt, wenn x wächst. Für diese funktionelle Abhängigkeit schlägt Vf. die aus dem Griechischen entnommenen Bezeichnungen „sympat“ und „antipat“ vor. (Z. f. Elektroch. 12. 97—99. 9/2. [16/1.] Leipzig.)

SACKUR.

N. Schiller, *Die Bedeutung der Unstetigkeit der ersten Derivierten des Druckes nach der Temperatur bei der Feststellung der Phasenregel*. Vf. stellt mathematische

Betrachtungen über die Berechnung der Phasenanzahl an, die sich nicht kurz wiedergeben lassen. (Z. f. physik. Ch. 54. 451—54. 30/1. 1906. [Juli 1905.] St. Jean de Luz.)
W. A. ROTH-Berlin.

N. Schiller, *Einige Bemerkungen über das gegenseitige Verhalten des aufgelösten Stoffes und des entsprechenden Lösungsmittels*. Der gel. Stoff ändert nur die scheinbare D. des Lösungsmittels, die wahre bleibt ungeändert. Die mit dem reinen Lösungsmittel im Druckgleichgewicht stehende Lsg. verhält sich in bezug auf die Druckverteilung so, als ob der gel. Stoff ein Schwarm freischwimmender Körperchen wäre. Die semipermeable Membran überträgt nur den Druck des Lösungsmittels. Die Volumenänderungen der Lsg. beim Verdünnen werden mathematisch behandelt. (Z. f. physik. Ch. 54. 455—62. 30/1. 1906. [Juli 1905.] St. Jean de Luz.)
W. A. ROTH-Berlin.

F. L. Bishop, *Eine periodische Beziehung zwischen den Atomgewichten und dem Brechungsindex*. (Vorläufige Mitteilung.) Für den sicheren Nachweis einer solchen Beziehung wäre die genaue Best. des Brechungsindex für eine Anzahl noch nicht untersuchter Elemente erforderlich. Vf. zeigt jedoch an Hand einer graphischen Darst. der vorhandenen Bestst., daß augenscheinlich eine periodische Beziehung vorhanden ist. (Amer. Chem. J. 35. 84—86. Januar. Bradley. Polytechnic Inst. Phys. Lab.)
ALEXANDER.

Lecoq de Boisbaudran, *Über den Ursprung des Begriffes der festen Lösungen*. Vf. erinnert daran, daß er schon vor VAN'T HOFF die isomorphen Gemische als „feste Auflösungen“ (dissolutions solides) bezeichnet hat, und zwar in seinen Unterss. über die Fluoreszenz in den Jahren 1886—1890. Er hat sogar schon in einer Abhandlung aus dem Jahre 1866, die allerdings erst 1891 in den C. r. d. l'Acad. des sciences 113. 834 abgedruckt wurde, den Parallelismus zwischen isomorphen Mischungen und den Mischungen von Fl. und Dämpfen hervorgehoben. Später faßte er die fluorozierenden Körper als feste Lsgg. kleiner Mengen „aktiver“ Stoffe in einem durchsichtigen Medium auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 195—96. [22/1.*])
SACKUR.

James Campbell Brown, *Kritische Temperatur und der Wert $\frac{M \cdot L}{\Theta}$ für einige Kohlenstoffverbindungen*. Es werden die kritischen Temperaturen für eine Anzahl von organischen Alkoholen, SS., Estern und aromatischen KW-stoffen bestimmt, ebenso ihre latenten Wärmen, und daraus die Konstante $\frac{M \cdot L}{\Theta}$ berechnet. Diese Werte wachsen bei den aliphatischen Verbb. mit steigendem CH₂-Gehalt. Bei den aromatischen KW-stoffen ist dieser Ausdruck gut konstant. (Proceedings Chem. Soc. 22. 39. [1/2.*])
SACKUR.

Lord Rayleigh, *Bemerkung zu: „Elektrische Schwingungen und die Konstitution des Atoms“* (cf. S. 523). Vf. hat bei Abfassung seiner Abhandlung die Arbeiten von LAMB und LOVE (Proc. Lond. Math. Soc. 1900. 208 u. 1904. 88) übersehen. Einige der von ihm als möglich angegebenen Auflösungen können jetzt nicht mehr als richtig angesehen werden. (Philos. Mag. [6] 11. 292. Febr.)
SACKUR.

Hermann Weisz, *Solarisation in Bromsilberschichten*. Vf. betrachtet nur die „Solarisation“, d. h. die Bildumkehrung durch Überlichtung mit folgender Entwicklung, eine Erscheinung, die bei noch stärkerer Belichtung zurückgeht, um bei abermaliger Steigerung der Belichtung wieder aufzutreten. Zwei unabhängige

Prozesse, von denen der eine die Schwärzung im Entwickler bewirkt, der andere sie verhindert, lagern sich übereinander. Beide müssen sich während der Belichtung abspielen. Zur Lsg. des einen Problems (Bewirkung der Schwärzung) genügen die vorhandenen Angaben; zur Lsg. des zweiten experimentiert der Vf. selbst.

Die Substanz des „normalen latenten Bildes“ wird ausführlich diskutiert. Ag kann die Substanz nicht sein; nach folgendem, nur in einer Leipziger Dissertation veröffentlichten Verf. von LUTHER: LUTHER versilberte ein Gefäß innen, brachte AgBr hinein, schmolz ab und exponierte dem Tageslicht. Der Ag-Spiegel wurde violett, das AgBr schwarz. Es ist thermodynamisch undenkbar, daß sich das Ag ändert u. gleichzeitig in einem anderen Teil des Systems Ag bildet. Nach LUTHER fällt die Frage nach der Stabilität des Silbersubhalogenids mit der Frage nach der Größe der Oxydationspotentiale zusammen. Steigert man die Menge Cl, die auf 1 Mol. Ag kommt von 0—1 Mol., so ergibt die Kurve der EMK. nach LUTHER nur einen einzigen Knickpunkt bei ca. 50 Mol.-%, so daß LUTHER schloß, das am Licht geschwärzte AgCl sei Subchlorid. Nach BAUR ist das latente Bild eine feste Lsg. von Subchlorid in Chlorid. HEYER fand an dem GUNTZschen Subchlorid keine Rk., die es von einem Gemisch $\text{Ag} + \text{AgCl}$ unterschied. Er fand $\pi_{\text{Ag}} \rightarrow \text{AgCl} = -0,66$ Volt und fand ferner, daß mit Ferrisulfat glatt folgende Reaktion eintritt: $\text{Ag}_2\text{Cl} + \text{Fe}^{+++} \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{Ag} + \text{Fe}^{++}$. Seine Angaben für die drei Potentiale $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{Cl}$, $\text{Ag} \rightarrow \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{Cl} \rightarrow \text{AgCl}$ sind, im Gegensatz zu LUTHERS und BAURS Angaben, gleich. Die Differenz und ihre Gründe werden ausführlich besprochen. Vf. hält die Zahlen von HEYER für die der Wahrheit am nächsten kommenden; er glaubt, daß sich die Existenz des Subchlorids auf dem Wege der Potentialmessung nicht beweisen läßt. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und der photochemischen Eigenschaften in dem System Ag—Cl bei der Zus. Ag_2Cl weisen aber deutlich auf die Existenz des Subchlorids hin. Dafür spricht auch die Unempfindlichkeit des latenten Bildes gegen Salpetersäure. Vf. schließt, daß das latente Lichtbild aus einer festen Lsg. von Subhalogenid oder Ag in Silberhalogen besteht. Die feste Lsg. enthält wenig Subhalogenid (Silber) und ist gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig.

Der Entwicklungsprozess dient nur dazu, das unsichtbar vorgebildete Bild sichtbar zu machen. Vf. gibt ein Rezept zur Herst. bindemittelfreier Platten [AgNO_3 ($\frac{1}{20}$ -n.) + HBr (ca. $\frac{1}{13}$ -n.) zu gleichen Volumenteilen bei 17° gemischt; ca. 12 mg AgBr pro qcm]. Sie sind ca. 100 mal weniger empfindlich als die gewöhnlichen AgBr-Gelatineplatten. „Silberkeime“ werden durch Behandeln mit AgNO_3 - und FeSO_4 -Lsg. in die Platten gebracht. FeSO_4 allein, AgNO_3 allein geben keinen physikalisch entwickelbaren Eindruck. Silberkeime lassen sich physikalisch und chemisch entwickeln, auch in bindemittelfreien Platten. Lichtbilder auf bindemittelfreien Platten lassen sich sowohl chemisch wie physikalisch entwickeln. Letzteres überrascht zunächst. Alle Substanzen, die mit Ag feste Lsgg. zu bilden vermögen (Pt, Ir, Rh, Au, Ag_2S , As_2S_3) sind sowohl physikalisch, wie chemisch zu entwickeln. Das latente Bild ist auch gegen Reduktionsmittel sehr widerstandsfähig. Das AgBr wird beim Entwickeln nicht nur zu Ag, sondern auch zu Ag_2Br , bezw. dem Photobromid reduziert. Die Substanz des latenten Bildes bildet mit den Reduktionsprodd. feste Lsgg. Das Negativ besteht nach dem Entwickeln aus $\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{Br}$.

Vf. prüft die LUTHERsche Theorie von der „Gerbung“ der Gelatine bei der Reduktion des AgBr. Er nimmt zunächst an, daß in einer solarisierten Platte jedes AgBr-Körnchen von einer gegerbten Haut umgeben ist. Künstliche Gerbung vermag in der Tat Solarisation vorzutäuschen. Standentwicklung verschiebt beim Belichten mit abgestufter Lichtintensität das Solarisationsmaximum nicht, ebensowenig Zusatz von KBr zum Entwickler oder Gerbung der ganzen Platte, oder Vorbäder

in schwacher S. mit variiertem Auswaschen. Aus allen Verss., die Gerbung in solarisierten Platten nachzuweisen, ergibt sich, daß nichts für die Gerbungstheorie spricht, alles dagegen. Also scheint Gerbung oder allgemeine Diffusionsbehinderung des Entwicklers durch Veränderung des Bindemittels die Ursache des Solarisationsphänomens in AgBr Gelatine nicht zu sein. Vielmehr handelt es sich um eine stoffliche Veränderung des Keimes des latenten Bildes. Starke Oxydationsmittel führen die Substanz des solarisierten Bildes in ein andere über, die mit Ag feste Lsgg. zu bilden vermag. Mit Thiosulfat gibt das solarisierte Bild Ag und eine in Thiosulfat l. Substanz. Das Bindemittel ist für die Solarisation bedeutungslos; doch gelang es dem Vf. nur einige Male auf bindemittelfreien Platten Solarisation zu erzeugen. (Z. f. physik. Ch. 54. 305—52. 23/1. 1906. [März 1905.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Berlin.

M. Reich, *Über Größe und Temperatur des negativen Lichtbogenkraters*. Die Verhältnisse an der negativen Kohle sind noch relativ wenig untersucht, obwohl sie im Lichte der Elektronentheorie sehr wichtig sind. Vf. behandelt die Best. der hohen Temperaturen ausführlich u. stellt die Messungen der Temperatur des positiven Kraters zusammen (Verdampfungstemperatur der Kohle, maximale an festen Körpern erreichbare Temperatur). Sie beträgt nach den letzten, gut übereinstimmenden Messungen 3700—3900° (absol.). Die Veränderungen des negativen Kraters werden kinematographisch aufgenommen, die Temperatur optisch bestimmt u. die Strom- und Spannungskurven gezeichnet. Die Versuchsanordnung wird ausführlich beschrieben u. abgebildet. Die Temperatur wird zu 3140° (absol.) gefunden, unabhängig von Bogenlänge oder Stromstärke; die des positiven Kraters zu 3700° absol. Die Kratergröße wächst mit der Stromstärke. Der Einfluß von Stromänderungen auf Temperatur und Größe des Kraters wird studiert. Beim Arbeiten mit Gleichstrom ist das Zischen der Lampe von deutlichen Stromschwankungen begleitet, beim Arbeiten mit Wechselstrom sind die Schwankungen undeutlicher.

Da die ausgesandte Elektronenmenge nur von der Temperatur abhängt, ist die von der Flächeneinheit des Kraters ausgestrahlte Elektronenmenge von der Stromstärke unabhängig, ebenso das Potentialgefälle an der Kathode. Die Vorgänge zwischen beiden Kohlen (Wanderung der Ionen zur positiven Kohle, Verschwinden der Ionen durch Anlagern an entgegengesetzt geladene oder an neutrale Molekeln) werden mathematisch fixiert. Das Gleichgewicht der Ioneverteilung im Bogen stellt sich äußerst rasch her. (Physikalische Ztschr. 7. 73—89. 1/2. Göttingen. Phys. Inst.)
W. A. ROTH-Berlin.

Norman R. Campbell, *Strahlung gewöhnlicher Stoffe*. (Forts. von Philos. Mag. [6] 9. 531; C. 1905. I. 1295.) Vf. hat früher nachgewiesen, daß eine Reihe von Metallen Strahlen aussenden, welche die Luft ionisieren. Mit einer vervollkommenen Methode gelingt es ihm, festzustellen, daß diese Strahlen ebenso wie die des Ra sich aus mindestens 2 Strahlenarten verschiedener Durchdringungsfähigkeit zusammensetzen. Zur Messung der erzeugten Ionisation dient der Sättigungsstrom in einem Kasten, in dem 2 gegenüberliegende Wände aus dem zu untersuchenden Metall einander beliebig genähert und voneinander entfernt werden können. Die Strahlung der übrigen Seitenflächen wird durch ein Drahtgitter ausgeschlossen, welches 8 cm von ihnen entfernt ist u. längs dessen die zu untersuchenden Endflächen auf u. nieder gleiten können. Die Oberfläche des Drahtnetzes ist so klein, daß seine Eigenstrahlung nicht in Betracht kommt. Senden die betreffenden Metalle nur durchdringende Strahlen, wie β - u. γ -Strahlen, aus, so muß die Ionisation linear mit der Entfernung der strahlenden Flächen steigen. Kommen dagegen auch α -Strahlen vor, so muß die Ionisationskurve mit wachsendem Abstand erst gekrümmt u. stark,

dann langsam und linear ansteigen. Der gekrümmte Teil der Kurve wird so weit reichen, wie die Wirksamkeit der leicht absorbierbaren Strahlen. Alle untersuchten Metalle ergaben den für letzteren Fall berechneten Kurvenverlauf. Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich berechnen: 1. die durch die α -Strahlen erzeugte Anzahl der Ionen pro qcm Oberfläche in der Sekunde bei vollständiger Absorption in Luft, s ; 2. die von den β - u. γ -Strahlen in jedem ccm Luft erzeugten Ionen pro Sekunde, v , und 3. a die Dicke der Luftschicht, durch welche vollständige Absorption der α -Strahlen erzeugt wird. Umgibt man die Kammer mit dicken Schirmen des betreffenden Metalles, welche die von aufsen event. eindringenden Strahlen absorbiert und in Sekundärstrahlen umsetzt, so kann man die entsprechenden Gröfsen s' und v' für die Sekundärstrahlen berechnen. Auf diese Weise wurde folgende Tabelle erhalten:

	s	s'	v	v'	a
Blei (1)	270	0	10,2	14,2	11,5
Blei (2)	260	0	13,4	26,8	12,0
Kupfer (1)	103	160	9,2	22,0	8,5
Kupfer (2)	110	90	8,1	27,4	8,5
Aluminium	117	0	14,8	17,0	8,0
Zinn	144	156	13,1	18,9	8,5
Silber	143	145	14,8	17,0	10,0
Gold	78	169	10,4	16,8	10,0
Platin	74	411	17,3	15,1	12,0
Zink	72	51	15,4	16,8	10,0
Eisen	119	124	12,3	14,5	13,0

Aus dieser Tabelle lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Alle untersuchten Metalle senden eine Eigenstrahlung aus, die von der verschiedenen Herkunft und Reinheit des Metalles unabhängig ist und aus leicht absorbierbaren und aus durchdringenden Strahlen zusammengesetzt ist. Ein Zusammenhang der Stärke der Strahlung mit sonstigen physikalischen u. chemischen Eigenschaften ist nicht deutlich. Die Durchdringungsfähigkeit der α -Strahlen ist verschieden; sie ist stets gröfser als 6,5, welchen Wert BRAGG für Ra gefunden hatte. Dies macht die ohnehin schon unwahrscheinliche Annahme unmöglich, dafs die Strahlungsfähigkeit durch Beimengungen von Ra verursacht sein könnte. In Übereinstimmung hiermit konnte aus keinem der Metalle eine Emanation erhalten werden. Wurde die eine Endfläche des Kastens durch ein sehr dünnes Al-Fenster ersetzt und vor dasselbe eine Platte von Schwefel gebracht, so rief auch dieses nichtleitende Element eine ähnliche Ionisierung hervor wie die Metalle. Ferner wurde vor das Al-Fenster eine Metallplatte gebracht, und zwischen dieser und dem Fenster ein elektrisches Feld mit wechselndem Vorzeichen angelegt. Die Wrkgg. waren gering; sie beweisen, dafs die absorbierbaren Strahlen keine Kathodenstrahlen sind, u. machen es wahrscheinlich, dafs sie eine positive Ladung tragen.

Da alle untersuchten Stoffe ausnahmslos radioaktiv sind, so ist anzunehmen, dafs die Radioaktivität eine allgemeine Eigenschaft aller Atome ist. Im Durchschnitt haben die untersuchten Metalle die $1,7 \cdot 10^{-12}$ -fache Aktivität des Ra. Diese Aktivität genügt hinreichend, um den Verlust der Erde an Wärme durch Leitung zu decken. Das stete gemeinsame Vorkommen gewisser Elemente, wie von Ag und Pb, von Sb, As mit S, der Platinmetalle etc. machen es wahrscheinlich, dafs zwischen diesen Elementen ein genetischer Zusammenhang besteht. Es läßt sich ferner berechnen, dafs von 1 g des Durchschnittsmetalles in der Minute 18 Atome zerfallen. Kann man einen Zerfall im Betrage von 1 : 10 Millionen noch experimentell nachweisen, so würde man einen Zerfall des Elementes erst in $85 \cdot 10^{-9}$ Jahren beob-

achten können. (Philos. Mag. [6] 11. 206—26. Februar; Jahrb. Radioaktivität und Elektronik 2. 434—62. 26/1. Cambridge. Cavendish Lab.) SACKUR.

H. A. Bumstead, *Die durch Röntgenstrahlen in verschiedenen Metallen erzeugte Wärme und ihre Beziehung zur Frage nach der Umwandlung der Atome.* Durch die Unterss. von RUTHERFORD u. a. ist es sehr wahrscheinlich geworden, daß die Strahlung der radioaktiven Stoffe durch einen Zerfall der Atome bedingt wird. Andererseits ist es bekannt, daß von γ -Strahlen u. Röntgenstrahlen getroffene Körper eine Sekundärstrahlung, bestehend aus negativen Elektronen, abgeben. Es ist als möglich zu bezeichnen, daß diese Sekundärstrahlung ihrerseits von einem Zerfall solcher Atome herrührt, die von den primären Strahlen getroffen werden. Trifft diese Hypothese zu, dann wird die Intensität der Sekundärstrahlen, die durch ihre Wärmezeugung gemessen werden kann, abhängig sein von der Natur des betr. Atoms, d. h. von der chemischen Beschaffenheit des Stoffes, der die Primärstrahlen absorbiert. Andernfalls dagegen verlangt das Energiegesetz, daß die Sekundärstrahlung und die ihr entsprechende, bei der Absorption entwickelte Wärme nur von der Energie der Primärstrahlen abhängt.

Zur exakten Messung dieser Wärme eignet sich am besten ein *Radiometer*, u. zwar zweckmäßig ein solches, dessen Flügel durchsichtig für die betreffenden Strahlen sind, während eine in ihrer Nähe befindliche Wand sie absorbiert. Die Flügel wurden daher aus Aluminiumfolie von den Dimensionen 8×10 mm (1 qcm wog 1 mg) hergestellt, die zwischen zwei dünnen Glasstäbchen ausgespannt waren. Auf der Achse saß ein 13 mg schwerer Spiegel, der mit Fernrohr und Skala beobachtet werden konnte. Die beiden Flügel waren durch dünnen Phosphorbronzedraht verbunden und das System an einem Quarzfaden aufgehängt, ebenso wie es von NICHOLS und HULL in ihrer Arbeit über den Strahlungsdruck geschehen ist. Die Metalle, deren Erwärmung gemessen werden sollte, nämlich Pb und Zn, wurden in Form von Bändern auf einer Ebonitscheibe montiert, und zwar das Pb in einer Dicke von 0,3 mm und das Zn von 0,82 mm, so daß ihre Absorption die gleiche war. Damit sie dieselbe Oberfläche besäßen, wurden sie mit dünner Al-Folie bedeckt. Um elektrostatische Einwirkungen auszuschließen, wurde etwas Ra-Salz in der Nähe aufgestellt. Das ganze System konnte luftleer gepumpt werden. Es zeigte sich, daß die Empfindlichkeit bei einem Druck von 0,03—0,08 mm Hg am größten war. Bei Vorversuchen wurde an Stelle der zu prüfenden Metalle Pt verwendet, das elektrisch erwärmt werden konnte. Hierbei ergab sich, daß ein Skalenteilausschlag einer Wärmeentwicklung von 0,04 Erg pro Sekunde von jedem qcm der Pt-Oberfläche entsprach. Die Absorption der Pb u. Zn-Bänder wurde mit dem Elektroskop festgestellt und ihr Verhältnis im Mittel aus verschiedenen Verss. zu 1,016 gefunden; dieser Wert wurde als Korrektion bei den definitiven Energiemessungen in Rechnung gesetzt. Bei diesen selbst ist ein stationärer Zustand dann erreicht, wenn in jedem Zeitmoment die ausgestrahlte Wärme gleich der erzeugten ist. Dieser Zustand und die ihm entsprechende Ablenkung konnte aus Abkühlungskurven berechnet werden. Es ergab sich im Mittel aus gut übereinstimmenden Verss., daß die durch intensive Röntgenstrahlen erzeugte Wärme im Blei 1,93 mal größer ist als die im Zn erzeugte. Eine eingehende Diskussion der möglichen Fehlerquellen zeigte, daß dieser Wert weit außerhalb derselben liegt. Die einzige Erklärung hierfür scheint, wie oben ausgeführt, in der Annahme eines Atomzerfalles durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen zu bestehen. Die Unterss. soll fortgesetzt werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 1—24. Jan. 1906. [20/10. 1905]; Philos. Mag. [6] 11. 292—317. Febr. Cambridge. CAVENDISH Lab.) SACKUR.

J. Chaudier, *Über die elliptische Polarisation, die durch gemischte Flüssigkeiten*

hervorgerufen wird. Vf. hat früher gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 248; C. **1903**. II. 541), daß die feine Verteilung gewisser kristallinischer Stoffe in schlecht leitenden Lösungsmitteln in einem gleichförmigen elektrischen Felde das Licht elliptisch polarisieren. Dieselbe Erscheinung tritt unter dem Einflusse eines Magnetfeldes u. spontan durch die Einw. der Erdschwere ein. Die letztere ist schwach u. gerade nur qualitativ wahrzunehmen; die beiden ersten wurden jedoch quantitativ untersucht u. die Phasenverschiebung zweier parallelen u. zum Felde senkrechten Komponenten der Lichtstrahlen gemessen. Diese Verzögerung ist proportional der Dicke der Fl. und wächst mit der Stärke des Feldes bis zu einem Maximum. Sie wurde bestimmt in Mischungen von 0,3 g *Borsäure* und 50 cem der folgenden Fl.: CS_2 , C_6H_6 , *Pseudocumol*, *Terpentinöl*, CCl_4 , CHCl_3 , *Petroleum*, *Amylacetat*, Ä. In allen ist die Verzögerung im elektrischen und im magnetischen Felde angenähert gleich, am größten in CHCl_3 und CCl_4 , nämlich = $0,3\lambda$ (Na-Licht). Die Wirkung der Felder scheint eine richtende und die Orientierung der festen Teilchen von ihrer kristallinischen Struktur abhängig zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 201—3. [22/1.*]) SACKUR.

J. Stark u. W. Hermann, *Spektrum des Lichtes der Kanalstrahlen in Stickstoff und Wasserstoff.* Das Linienspektrum eines Elementes hat nach STARK als Träger dessen positive Atomionen, das Bandenspektrum kommt bei der Wiedervereinigung von positiven Atomionen mit negativen Elektronen zu Stande. Danach sollte das Spektrum der Kanalstrahlen gleichzeitig Linien und Banden zeigen. Denn die Kanalstrahlen sind positive Atomionen, die aber das Gas hinter der Kathode ionisieren und so Wiedervereinigung veranlassen. Die Vf. messen vom Blau bis ins Ultraviolett. Die negative Glimmschicht (Kathodenstrahlen) sendet neue, „negative“ Banden aus, die STARK als Folge der höherwertigen Ionisierung des Stickstoffatoms erklärt hat. Da bei den Kanalstrahlen die Verhältnisse ähnlich liegen, überrascht ihr Auftreten im Spektrum der Kanalstrahlen nicht. Die Stickstofflinien sind neben dem ersten u. zweiten Bandenspektrum nicht sehr intensiv. Beim Wasserstoff ist das Linienspektrum intensiver als das Bandenspektrum. Die Linien werden um so intensiver emittiert, je geschwinder die Kanalstrahlen sind. Verunreinigungen, die leicht positive Ionen entsenden (H, Hg, Al von den Kathoden), machen sich leicht im Spektrum bemerkbar. Auf den theoretischen Abschnitt: Spezifische Ladung der Kanalstrahlen, seien Interessenten hingewiesen. Zum Schluß werden Vergleiche zwischen den Spektren der Kanalstrahlen und der α -Strahlen gezogen. (Physikalische Ztschr. **7**. 92—97. 1/2. 1906. [Dez. 1905.] Göttingen. W. A. ROTH-Berlin.

W. Jaeger und H. von Steinwehr, *Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herren Th. W. Richards, L. J. Henderson und G. S. Forbes über die Elimination von thermometrischer Nachwirkung usw. in der Kalorimetrie.* (Cf. Z. f. physik. Ch. **52**. 551; C. **1905**. II. 739.) Das Nichtvermögen des Thermometers, der wirklichen Temperatur nachzukommen, ist von den Vf. schon früher beachtet u. mathematisch behandelt worden (Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 50; C. **1905**. II. 1149). Die Korrektur hängt von dem Verhältnis der Abkühlungskonstanten des ganzen Kalorimeters und des Thermometers ab und wird selten 1—2% Fehler verursachen. Die Vf. geben exakte Gleichungen für die Berechnung. Man kann den Fehler ganz vermeiden, wenn man mit Pt-Thermometern arbeitet, am besten mit solchen, bei denen der feine Pt-Draht in dünnen Metallröhren isoliert liegt. Dann kann man mit kleineren Temperaturänderungen arbeiten, wodurch alle Korrekturen kleiner und sicherer werden. (Z. f. physik. Ch. **54**. 428—32. 30/1. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

Karl A. Hofmann, *Anorganische Chemie*. Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. 5. 25—26. 20/1. und 49—51. 5/2. München.) Woy.

John Stevenson, *Chemische und geologische Geschichte der Atmosphäre*. In Fortsetzung einer früheren Abhandlung (Philos. Mag. [6] 9. 88; C. 1905. I. 401) erörtert Vf. die Frage, ob der Gehalt an CO_2 in der Atmosphäre gegenwärtig zu- oder abnimmt oder seit längerer Zeit (Jahrhunderte lang) konstant bleibt. Auf analytischem Wege ist eine Entscheidung nicht möglich, weil die vorliegenden älteren Analysen nicht zuverlässig genug sind. Doch kann der Vergleich der Luft über dem Ozean mit der über dem Festlande einigen Aufschluss geben. Eine große Anzahl von verschiedenen Forschern ausgeführter Analysen zeigen, daß der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre über dem Meere stets geringer ist als auf dem Festlande. Demnach scheint im Meere eine Absorption durch das W. stattzufinden, woraus man auf ein allmähliches Wachsen des CO_2 -Gehaltes der Atmosphäre schließen kann. Möglicherweise kann diese Zunahme durch die stets wachsende Verbrennung von Kohle bis zu einer analytisch nachweisbaren gesteigert werden, doch läßt sich die hierzu notwendige Zeit nicht berechnen, da ja stets durch das Seewasser und die Vegetation ein Teil des Zuwachses verbraucht wird. Besonderes Interesse verdient die Beobachtung von PHIPSON, daß z. B. eine Alge zu einer bestimmten Gewichtszunahme viel mehr CO_2 bedarf als eine höhere Pflanze. Daher kann der CO_2 -Gehalt der Luft auch mit dem Vorwiegen gewisser Pflanzengattungen zusammenhängen. (Philos. Mag. [6] 11. 226—37. Febr.) SACKUR.

Alexander Russell, *Die dielektrische Festigkeit der Luft*. Vf. zeigt durch eingehende theoretische Erörterungen und zahlreiche Vers., bei denen vor allem die Form der Elektroden variiert wurde, daß der Elektrizitätsübergang in Luft bei Atmosphärendruck erst bei 38—39 Kilovolt pro cm und nicht, wie früher von J. J. THOMSON angegeben wurde, bei 30 Kilovolt stattfindet. Die Einzelheiten der ausführlichen Abhandlung müssen im Original nachgelesen werden. (Philos. Mag. [6] 11. 237—76. Februar.) SACKUR.

Charles Hutchens Burgess u. **David Leonard Chapman**, *Vereinigung von Chlor und Wasserstoff*. Die Vff. haben sich schon früher (Chem. News 91. 49; Proc. Royal Soc. London 74. 40; C. 1905. I. 658. 992) mit der Aufklärung der sogen. „Induktionsperiode“ befaßt. Diese mußte durch die Ggw. einer verzögernden Verunreinigung verursacht sein. Es stellte sich heraus, daß diese eine gasförmige Verb. ist, die bei der Oxydation von NH_3 durch Cl_2 entsteht. Wenn die Gase und das W. im Aktinometer vollständig rein, besonders frei von jeder ammoniakalischen Beimengung sind, so tritt keine Induktionszeit auf, selbst wenn das Aktinometer vorher lange im Dunkeln steht. Auch die Chlorierung von *Formaldehyd* im Licht wird durch NH_3 oder NH_3 -Derivate verzögert. Der Absorptionskoeffizient von Mischungen von Cl_2 u. Luft und von Cl_2 u. H_2 sind einander völlig gleich. Die Energie, welche die Vereinigung des Cl_2 und H_2 hervorbringt, wird daher wahrscheinlich durch die Absorption des Lichtes im Cl_2 und durch dessen optische Eigenschaften geliefert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 37—38. [1/2.*])

SACKUR.

Norman Smith, *Langsame Oxydationen in Gegenwart von Feuchtigkeit*. Vf. studiert die spontane Oxydation des NH_3 durch Luft bei gewöhnlicher Temperatur

1. bei Ggw. von Katalysatoren, nämlich Eisenoxyd, Zinndioxyd, Mangandioxyd, Bleisuperoxyd und Platin, 2. bei gleichzeitiger Oxydation von Metallen. SnO_2 und MnO_2 erzeugen beide Nitrit und Nitrat aus Ammoniak, Fe_2O_3 und PbO_2 nur Spuren, während Pt wirkungslos ist. Bis unterhalb Rotglut erhitztes Pt oxydiert jedoch leicht eine verd. Lsg. von NH_3 - oder NH_4 -Salzen. Durch die gleichzeitige Oxydation von Cu oder Sn an der Luft wird NH_3 ebenfalls zu Nitrit und Nitrat oxydiert, Zn gab wechselnde Resultate und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $\text{Mn}(\text{OH})_2$ nur Spuren von Nitrit und Nitrat. Im Falle 1, bei Anwendung der Katalysatoren, ist die Ausbeute an Nitrat viel geringer als im Falle 2. Stickstoff wurde bei Anwendung der Katalysatoren nicht oxydiert. Die Metalle Zn, Fe und Mg erzeugen bei ihrer Oxydation NH_3 , Nitrit oder Nitrat, alle anderen Stoffe jedoch nicht. Wahrscheinlich enthalten diese Metalle Spuren von Nitriden.

Beim Verdampfen von W. in Luft wird im Gegensatz zu älteren Forschern niemals *Ammoniumnitrit* gebildet, wenn die Luft kein Nitrit enthält, oder durch Verbrennung in Flammen kein solches hineinkommt, wenn keine NH_3 -haltigen oder organischen Stoffe im W. vorhanden sind, und wenn die benutzten Metalle frei von Nitriden sind. Ebenso wenig entsteht bei der Verdampfung von W. *Wasserstoff-superoxyd*, ausser wenn sich rasch oxydierende Metalle, wie Zn, gegenwärtig sind. (Proceedings Chem. Soc. 22. 39—40. [1/2.*]) SACKUR.

Robert Pohl, *Über die Einwirkung stiller elektrischer Entladung auf Ammoniak und Sauerstoff*. Vf. arbeitet in einem „Ozonrohr“ mit 5000—10000 Volt Spannung. Spuren von Feuchtigkeit setzen die Zers. des NH_3 sehr herab. Mit wachsendem Druck steigt die pro Coulomb u. pro Pferdekraftstunde zersetzte NH_3 -Menge. Die Zers. steigt mit steigendem Potential. Mit abnehmender Gröfse der Belegungen, also wachsender Stromdichte, sinkt die von der Einheit der Elektrizitätsmenge und von der Einheit der Arbeit zersetzte NH_3 -Menge. Dickere Gasschichten geben eine höhere Ausbeute. — Beim Ozonisieren von reinem und von Luftsauerstoff zeigt die technischen Ökonomie ein Maximum bei ca. 6500 Volt. (Ber. d. phys. Ges. 4. 10—15. 30/1. [12/1.*] Berlin. Phys. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Ernest Linder und Harold Picton, *Lösung und Pseudolösung*. Dem Referat S. 432 ist nachzutragen: Der osmotische Druck einer 2,52%ig. kolloidalen *Arsensulfid*ig. beträgt nach direkter Messung 1,20 cm. Bei der Koagulation von *Arsensulfid* tritt keine Volumenänderung, bei der Ausfällung von *Eisenhydroxyd* jedoch eine merkliche Ausdehnung ein; die Oberflächenspannung des W. wird durch Auflösung der beiden Kolloide nur ganz unwesentlich geändert. (J. Chem. Soc. London 87. 1906—36. Dez. 1905.) SACKUR.

A. Kolb, *Nochmals über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat*. Replik gegenüber DITZ (Z. f. angew. Ch. 18. 15—16; C. 1905. II. 1220). (Z. f. angew. Ch. 18. 1693—94. 27/10. [7/10.] 1905. Darmstadt.) BLOCH.

Hugo Ditz, *Über die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kaliumjodid, bezw. -bromid, und die quantitative Bestimmung von Chlorat*. Duplik gegenüber KOLB (voransteh. Ref.). (Z. f. angew. Ch. 19. 66. 12/1. 1906. [23/11. 1905.] Brünn.) BLOCH.

A. Werner und R. Huber, *Untersuchungen über Chromsalze*. III. Mitteilung in der Serie: Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms. WERNER und GUBSER haben festgestellt, daß den grünen Hexahydraten des CrCl_3 und CrBr_3 die Konstitution $[\text{CrCl}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}(\text{Br}) + 2\text{H}_2\text{O}$ zukommt (Ber. Dtsch. chem. Ges.

34. 1579; C. 1901. II. 168). Zwischen diesen Verbb. und den violetten mit drei Halogenionen waren noch Verbb. der Formel $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2(\text{Br}_3)$ vorauszusehen. Verss. von WERNER in Gemeinschaft mit HIGLEY, durch vorsichtiges Entwässern der grünen Salze zu den gesuchten Verbb. zu gelangen, schlugen fehl. Zunächst schien es aussichtsvoll, über das Chromsulfat $[\text{Cr}^{\text{Cl}}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, das leicht zugänglich war, durch Umsetzung mit BaCl_2 zu der gesuchten Verb. zu gelangen; es stellte sich aber als wahrscheinlich heraus, daß dieses Sulfat ein Hexaquochromkomplex der Formel $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6(\text{SO}_4)_2[\text{Cr}^{\text{Cl}_2}(\text{OH}_2)_4(\text{OH}_2)_4]$ ist. Es scheidet sich nämlich aus einer kalten Lsg. von violettem Cr-Sulfat und grünem Cr-Chlorid auf Zusatz von H_2SO_4 aus. Die Kristalle haben die gleiche Zus. und dasselbe Verhalten wie das RECOURASche Chlorosulfat. Während aber H_2SO_4 dieses aus wss. Lsg. in blätterigen, weichen Kristallen abscheidet, fällt die synthetische Verb. immer in körnigen Kristallen, die auch von etwas dunklerer Farbe sind, aus. Diese Unterschiede sind jedoch möglicherweise nur durch eine räumliche Verschiedenheit zu erklären. Hervorzuheben ist, daß beide Verbb. in frischer, wss. Lsg. keine Cl-Rk. mit AgNO_3 geben.

Es war zu erwarten, daß der Cr-Sulfatrest durch Al-Sulfat ersetzbar sein würde, da ein analoges Al-Chlorosulfat von RECOURA hergestellt worden war. Es liefs sich in der Tat die Verbindung *Dichlorotetraquochromihexaquoaluminiumsulfat*, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6](\text{SO}_4)_2[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4] + 2\text{H}_2\text{O}$, herstellen. — Durch Einw. von HBr auf Cr-Sulfat entstand das *Dibromotetraquochromihexaquochromsulfat*, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{SO}_4)_2[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Br}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$, in dunkelgrünen Blättern. Vgl. das Original wegen der Darst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 329—38. 10/2. [11/1.] Zürich. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

A. Cotton und H. Mouton, *Neue magnetooptische Eigenschaften der kolloidalen Lösungen von Eisenhydroxyd*. Die Vf. haben früher das MAJORANASche Phänomen studiert, d. h. die magnetische Doppelbrechung eines Lichtbündels, das senkrecht zu den Kraftlinien durch eine kolloidale Eisenhydroxydls. hindurchgeht (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 317. 345; C. 1905. II. 744. 805). Fallen die Strahlen parallel zu den Kraftlinien ein, so ist selbst in konz. Lsgg. das magnetische Drehungsvermögen nicht merklich von dem des W. verschieden. An einigen Proben von Eisenhydroxyd wurde jedoch das Gegenteil beobachtet; dann besitzen die suspendierten Teilchen entgegengesetzt dem W. ein negatives Drehungsvermögen. Für diese Lsgg. gilt das Gesetz von der Proportionalität der Drehung zur Feldstärke nicht, vielmehr steigt die entsprechende Kurve erst rasch und dann sehr langsam. Gleichzeitig tritt ein zirkulärer, magnetischer Dichroismus auf. Bringt man diese Lsg. durch Gelatine im Magnetfeld zur Erstarrung, so bleibt das Drehungsvermögen auch nach Abstellung des Magnetfeldes, u. zwar nur wenig verändert, bestehen. Dreht man das Gefäß um, so verändert die Drehung ihr Vorzeichen. Der Sinn der Drehung ist stets umgekehrt demjenigen, in welchem die AMPÈRESchen Molekularströme fließen.

Man kann u. Mk. leicht beobachten, daß die Kolloidteilchen magnetisch sind, wenn man einen Tropfen der Lsg. in ein ungleichförmiges Magnetfeld bringt, dann sieht man Häufchenbildung, wo das Feld am stärksten variiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 203—5. [22/1.*]) SACKUR.

H. v. Wartenberg, *Das Molekulargewicht des Silberdampfes*. Vf. arbeitet nach der von NERNST (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1903. 75; C. 1903. II. 231) angegebenen Methode. NERNST hatte den ungefähren Kp. von Ag zu 2050° bestimmt. Die Temperatur (ca. 2000°) wird nach WANNER pyrometriert. Das Ag kondensiert sich rapide in dem kälteren Teil der Birne, so daß der Ausschlag des Hg-Tropfens,

an dem die Volumenvermehrung gemessen wird, rasch zurückgeht; auch absorbiert das Ir des Ofens Ag. Die Ir-Birne muß innen durch häufiges Auftragen von Zirkon- und Yttriumoxyd (aus Nitratslg. in der Hitze hergestellt) glasiert werden. Das Zurückgehen ist bei kleinen Ag-Mengen relativ klein; es kann noch weiter verkleinert werden, wenn man den Hg-Tropfen von vornherein bis fast genau auf den berechneten Stand bringt. Nach der letzten Methode erhält Vf. mit 0,3—0,4 mg Ag das Mol.-Gew. 107—111. Da die höchsten Werte ca. 145 sind, ist kein Zweifel an der Einatomigkeit des Ag-Dampfes möglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 381 bis 385. 10/2. [15/1.*] Berlin. Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Manchot und P. Richter, Über die Autoxydation des dreiwertigen Titans. Versetzt man ein Salz des dreiwertigen Ti mit KOH, und schüttelt man das entstandene Ti_2O_3 mit O_2 , so wird mehr als ein Äquivalent O absorbiert, indem primär entstehendes H_2O_2 von Titanoxydul zum Teil reduziert wird, und sich nur wenig Übertitansäure bildet. Nach Verss., in denen statt KOH zur Ausfällung des H_2O_2 , $Ca(OH)_2$ benutzt wurde, wird der ganze aufgenommene O_2 (2 Äquivalente) quantitativ in H_2O_2 übergeführt, B. von Titansäure kann nur sekundär, etwa beim Ansäuern, erfolgen. Titration mit Permanganat gab etwas zu niedrige Zahlen für H_2O_2 ; dagegen war die Bestätigung gut, wenn das entstehende Volumen H_2 bei der Rk. nach $Ti(OH)_3 + H_2O = Ti(OH)_4 + H$ gemessen wurde. Die saure Lsg. entwickelt an der Luft ebenfalls, aber langsamer H_2 , verhält sich aber analog gegen O_2 . Schüttelt man sie mit Luft, so wird die Sauerstoffabsorption ebenfalls gröfser als ein Äquivalent. Noch gröfser wird die Aufnahme in Ggw. von Ferroammoniumsulfat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 320—23. 10/2. [13/1.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. Manchot u. P. Richter, Über die Oxydation des dreiwertigen Titans. II. In vorstehender Abhandlung wurde mitgeteilt, dafs Verb. des dreiwertigen Ti bei der Oxydation durch O_2 doppelt soviel Äquivalente verbrauchen, als dem Übergang $Ti_2O_3 : TiO_2$ entspricht. Das Ti verhält sich also wie zweiwertiges Fe, welches diese Eigenheit auch gegenüber CrO_3 , Übermangansäure u. a. zeigt. Die Vf. untersuchten, ob das gleiche Verhalten bei Ti vorhanden ist. In einer Lsg. von CrO_3 und HJ macht Ti_2O_3 -Lsg. sofort J in großer Menge frei. — Nebenbei wurde bestätigt, dafs die Stufe TiO_2 als Sulfat durch Reduktion mit Zn in mäfsig saurer Lsg. in Ti_2O_3 übergeht, was PISANI festgestellt hatte. — Bei den messenden Verss. zeigte sich, dafs 2 Äquivalente J auftreten, dafs also von 1 Atom Ti 3 Äquivalente O umgesetzt werden. Diese Zahl ist unabhängig von der Vermehrung des HJ und der CrO_3 . Die Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten werden auf Nebenrkk. zurückgeführt. Das obige Umsetzungsverhältnis wurde bei den Rkk. CrO_3 , HJ, TiO_2 -Sulfat und Übermangansäure, Weinsäure, TiO_2 -Verb. gefunden. Ti verbraucht danach 1 Äquivalent und überträgt 2. In einer verd. Lsg. von Permanganat und HCl wird durch reduzierte Ti-Lsg. Cl-Geruch hervorgerufen, wenn solcher vorher nicht bemerkbar war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 488—92. 10/2. [16/1.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

A. Werner und K. Dinklage, Über Nitrilobromoosmonate. Die nachstehend beschriebenen Salze sind durch Metallbromide aus der Lsg. gefällt, welche entsteht, wenn HBr auf osmiansaures K einwirkt. Sie gehören zwei Typen an, die Mehrzahl ist folgender Zus.: $(Os\overset{N}{Br})R_2$, nur das Salz Kalium-Nitrilotetrabromoosmonat hat die Formel $[OsN(Br_4)]K + 2H_2O$ und bildet dunkelrote, monokline Prismen, ll. in W. — Ammonium-Nitrilopentabromoosmonat, $[OsN \cdot (Br_5)](NH_4)_2 + H_2O$, dunkel-

braune, monokline Prismen. — *Rubidium-Nitripentabromoosmonat*, $[\text{OsN}(\text{Br}_5)]\text{Rb}_3$, dunkelbraunes, kristallisches Pulver. — *Saures Cäsium-Nitripentabromoosmonat*, $[\text{OsN}(\text{Br}_5)]\text{Cs}_3\text{H}$, swl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 499—503. 10/2. [27/1.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Fr. Heusler, *Über schmelzbare magnetische Bronzen*. Die vom Vf. mit Unterstützung von Fr. Richarz, W. Starck und E. Haupt angestellten Verss. über die *magnetischen Eigenschaften eisenfreier Legierungen* (HEUSLER, Schriften der Ges. Marburg bei ELWERT [13] 1904. 255; W. STARCK u. E. HAUPT a. a. O. 263; Verhandl. Dtsch. phys. Ges. 5. 219. 220 und Verb. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbefleißes 1903. 277; Z. f. angew. Ch. 17. 260; C. 1904. I. 1181) wurden bestätigt und erweitert durch GÜMLICH (Ann. der Physik [4] 16. 535; C. 1905. I. 1081), AUSTEN (Verh. Dtsch. phys. Ges. 6. 211), TAKE (Sitzungsber. z. Ref. d. Naturw. Marburg 1905. 35. [Nr. 3]; Verh. Dtsch. phys. Ges. 7. 133), WEDEKIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1228; Z. f. Elektroch. 11. 850; C. 1905. I. 1213; 1906. I. 124) und HILL (Physical Rev. 1905). — Vf. hatte von seinen Mn-Al-Cu-Legierungen HADFIELD Proben überlassen, die von HADFIELD der British Association vorgelegt wurden. HADFIELD und FLEMMING beschrieben dann (Chem. News 90. 180; C. 1904. II. 1440. 1627 u. Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 271; C. 1905. II. 538) Verss. an von ihnen selbst dargestellten Mn-Al-Cu-Legierungen, ohne den Vf. und die bereits vorliegenden quantitativen Messungen zu citieren. Irrtümlich werden deshalb mehrfach HADFIELD u. FLEMMING als Entdecker der magnetisierbaren Mn-Legierungen angesehen.

Bei weiteren Unterss. wurde inzwischen die wichtige Beobachtung gemacht, daß gewisse Cu-reiche Mn-Al-Bronzen von relativ noch hoher Magnetisierbarkeit sich geschmiedet lassen. Die Schmiedestücke sind in W. abgelöscht fast unmagnetisch, werden aber beim Altern magnetisierbar. Hiermit ist ein Material gefunden, das sehr geeignet ist für das Studium der Umwandlungerscheinungen. Die von TAKE und P. ASTEROTH früher erhaltenen Messungen, sowie die Unterss. über die Magnetisierbarkeit von Manganantimon u. Manganarsen sollen später veröffentlicht werden. (Sitzungsber. d. Ges. zur Beförd. d. ges. Naturwissenschaften zu Marburg. Nr. 7. 98—99. Nov. 1905. Dillenburg. Lab. d. Isabellenhütte, und Marburg, phys. Inst.; Sep. vom Vf.) BLOCH.

Organische Chemie.

A. Mailhe, *Über eine neue Darstellungsweise von Äthylenkohlenwasserstoffen*. Zusammenfassende Abhandlung über die von SABATIER u. dem Vf. angegebene, zu ungesättigten KW-stoffen führende Hydrierung der Halogenderivate gesättigter KW-stoffe mittels fein verteilter Metalle (Ni, Cu u. Co) oder wasserfreier Chloride zweiwertiger Metalle (Ni, Co, Cd, Fe, Pb, Ba), über die bereits C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 407; 141. 238; C. 1904. II. 720. 785; 1905. II. 750 referiert ist. (Chem.-Ztg. 30. 37—38. 17/1. Toulouse.) BLOCH.

Charles Moureu, *Molekulare Refraktion und Dispersion der Acetylenverbindungen*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 129). Nachzutragen sind folgende allgemeine Schlussfolgerungen. Das Phenylacetylen und alle seine Derivate weisen eine beträchtlich größere Zunahme der Mol.-Refr. auf, als die korrespondierenden aliphatischen Verbb. Die unmittelbare Nachbarschaft zweier Acetylenbindungen erhöht die Mol.-Refr. weit mehr, als diejenige der am stärksten elektronegativ wirkenden Gruppen. Die Nachbarschaft einer Äthylen- und einer Acetylenbindung

steigert die Molekularrefraktion gleichfalls bedeutend. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 35—40. 1/2.) DÜSTERBEHN.

A. W. K. de Jong, *Die Gegenwart von Quebrachit in dem Latex von Hevea brasiliensis*. Die alkoh. Lsg., die man bei Koagulierung der Latex von Hevea brasiliensis erhält, scheidet nach teilweisem Verdampfen auf dem Wasserbad Kristalle ab, F. 190—191°, mit 42,86, bezw. 43,09% C und 7,60, bezw. 7,84% H, sl. in A., Aceton und Ä., $[\alpha]_D^{20} = -80,2^\circ$. Das Verhalten gegen HJ und die Anzahl Methylgruppen, nach ZEISEL bestimmt, spricht ebenso wie die physikalischen Konstanten dafür, daß man es hier mit dem von TANRET (C. r. d. l'Acad. des sciences 109. 908; C. 90. I. 157) näher untersuchten Quebrachit, $C_8H_{11}O_5 \cdot OCH_3$, zu tun hat. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 48—49. Sept. 1905. Buitenzorg.) LEIMBACH.

P. Lemoult, *Über einige Derivate der fünfbasischen Phosphorsäure $P(OH)_5$* . Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 60—66. 5/2. — C. 1904. II. 763.) DÜSTERBEHN.

A. P. N. Franchimont und H. Friedmann, *Die Amide der α - und β -Aminopropionsäuren*. α -Aminopropionsäuremethylester, $C_4H_9O_2N$, wird aus 50 g Chlorhydrat der S. nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 436 u. 442; C. 1901. I. 679) mit 20—27 g Ausbeute gewonnen. Farblose Fl., Kp_{15} . 38—41°, $D^{18,5}_4$. 1,0309. Löst sich mit alkal. Rk. in W. Zers. sich nach einigen Tagen unter B. von Alanin-anhydrid, ebenso bei 24-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180°. — Das α -Aminopropionamid, $C_3H_7ON_2$, erhält man aus diesem Ester, wenn man 15 g in 80 ccm bei 0° mit NH_3 gesättigten CH_3OH 2—3 Tage aufbewahrt, den A. durch Verdampfen im Vakuum vertreibt und den öligen Rückstand mehrfach in CH_3OH löst und mit Ä. wieder fällt. F. 62°, Mol.-Gew. 85 und 86. Mit alkal. Rk. ll. in W., CH_3OH und C_2H_5OH , wl. in Ä. und Bzl. Hygroskopisch; schwach riechend. Bei 175° zers. es sich unter NH_3 -Entw. und B. des Alanin-anhydrids. — α -Aminopropionamidchlorhydrat, $C_3H_7ClON_2$, F. 170°, ll. in W., wl. in absol. A., nicht hygroskopisch. — Chloroplatinat, $C_6H_{12}Cl_2O_2N_4Pt$, ll. in W., wl. in absol. A., grofse, rote Kristalle, die sich bei 208—209° zers. — Pikrat, $C_6H_{11}O_8N_5$, grofse, gelbe Nadeln, F. 199,5°.

β -Aminopropionsäure wurde nach HOOGEWERFF und VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas 10. 4) und LENGFELD und STIEGLITZ (Amer. Chem. J. 15. 508; C. 93. II. 567) aus Succinimid dargestellt, das Vf. erhielt, wenn er Bernsteinsäure in einem langsamen, trockenen NH_3 -Strome so lange, als W. übergang, auf 200° erhitzte. Schließlich destilliert man das Succinimid selbst und erhält es sehr rein mit F. 125,5° bei einer Ausbeute von 22 g aus 30 g S. Die β -Aminopropionsäure wird in das bei 95° schm. Chlorhydrat ihres Methylesters verwandelt und dieses durch Behandlung mit Ag-Oxyd unter Ä. und Sodalsg. in den β -Aminopropionsäuremethylester verwandelt, Kp_{15} . 58°, D^{16}_4 . 1,03464. L. in W., zers. es sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Kristallen. — β -Aminopropionamid, $C_3H_7ON_2$. B. entsprechend der α -Verb. aus dem Methylester. Nadeln, F. 41°, sehr zerfließlich, ll. in W., CH_3OH und C_2H_5OH , wl. in Ä., geruchlos, zieht CO_2 aus der Luft an, entwickelt bei 100° NH_3 und verwandelt sich in eine fast farblose, in Bzl. unl. klebrige M., vielleicht ein Polymeres des Akrylsäureamids. — Chlorhydrat, $C_3H_7ClON_2$, F. 149°, sl. in W., wl. in absol. A., nicht hygroskopisch. — Chloroplatinat, $C_6H_{12}Cl_2O_2N_4Pt$, ll. in W., wl. in A., hellorange-gelbe Prismen, die sich bei 213° zers. — Pikrat, $C_6H_{11}O_8N_5$. Aus alkoh. Lsg. zuerst ölig, dann gelbe, glänzende Nadeln, F. 156°, ll. in W., swl. selbst in w. A.

Die von BAUMSTARK (LIEBIG'S Ann. 173. 342; C. 74. 775) aus Urin isolierten

Kristalle sind danach nicht mehr als Aminopropionsäureamide anzusehen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 75—81. Leiden. Lab. de chimie org. de l'Univ.) LEIMBACH.

Giacomo Ponzio, *Über einige neue Säuren der Ölsäurereihe. III. Mitteilung. Derivate der 2,3-Ölsäure*. Die Ausbeute an 2,3-Ölsäure, F. 59° (Gaz. chim. ital. 34. II. 77; C. 1904. II. 693) beträgt 21 g aus 100 g Stearinsäure. Mit Br geht die Ölsäure, auch ohne Lösungsmittel, beim mehrtägigen Stehen in die 2,3-Dibromstearinsäure, F. 72°, über. Mit HBr, besonders beim Erhitzen in Eg.-Lsg. im Einschmelzrohr bei 100°, liefert die Ölsäure die β -Bromstearinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CHBrCH}_2\text{COOH}$, aus PAe. weisse Blättchen, F. 54°, die beim Erhitzen mit alkoh. KOH am Rückflusskühler neben etwas 2,3-Ölsäure die β -Oxystearinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$, aus Chlf. weisse Blättchen, F. 89°, zl. in w. A. u. in Chlf., swl. in PAe., l. in Ä., bildet. Na-Salz, $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{Na}$. B. Durch Neutralisation der Säure mit wasserfreiem Na_2CO_3 . Aus A. weisse Prismen, l. in W. Die von FRÉMY (Ann. Chim. Phys. [2] 65. 113) sowie von C. u. A. SAYTZEFF (J. f. pr. Chem. [2] 35. 384) beschriebene β -Oxysäure muß das Hydroxyl in anderer Stellung enthalten. Ebenso steht es mit der von den letztgenannten Forschern beschriebenen Dioxystearinsäure (vergl. J. f. pr. Chem. [2] 37. 275). Denn die aus der verd. KOH-Lsg. der 2,3-Ölsäure mittels der theoretischen Menge 1%₁₀ KMnO_4 bei 0° erhaltene 2,3-Dioxystearinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CHOHCHOHCO}_2\text{H}$, kristallisiert aus Äthylacetat in Prismen, F. 126°, l. in den meisten organischen Solvenzien u. in der Wärme auch etwas in W. Bei der Oxydation der 2,3-Ölsäure mit der doppelten Menge KMnO_4 ohne Kühlung entsteht Palmitinsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, F. 60°. (Gaz. chim. ital. 35. II. 569—72. 5/2. 1906. [Juni 1905.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTB-Breslau.

J. Habermann, *Über das Vorkommen der Milchsäure im Tausendgüldenkraut*. Vf. untersuchte das *Extractum centauri minoris* von E. MERCK, eine fast ganz feste, zähe, fadenziehende, dunkelgefärbte M., welche sich in h. W. zu einer dunkelbraunen, trüben Fl. löst; die wss. Lsg. färbt blaues Lakmuspapier deutlich rot. Durch Zusatz von 95%₁₀₀ig. A. konnte diese Lsg. in einen amorphen Rückstand u. ein goldgelb gefärbtes Filtrat geschieden werden; letzteres enthält das Mg-Salz der Äthylidenmilchsäure, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Mg} + 3\text{H}_2\text{O}$, prismatische Nadelchen; 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 30,3 Gewichtsteilen W., 1 Tl. des wasserhaltigen in 23,8 Tln. W.; danach sind die Angaben in Lehrbüchern richtig zu stellen. Das Salz zeigt große Neigung zur B. übersättigter Lsgg. Des von MÈHN entdeckten Erythrocentaurins konnte Vf. bisher nicht habhaft werden. (Chem.-Ztg. 30. 40 bis 41. 17/1.) BLOCH.

Carl Coutelle, *Studie über die Bildung des Natriumdicarboxylglutakonsäureesters aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Chloroform*. (Mitgeteilt von Max Guthzeit.) Die in dem Gemisch von Natriumalkoholat, Natriummalonester und Chlf. bei der Synthese von Natriumdicarboxylglutakonsäureester (vgl. CONRAD und GUTHZEIT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2841; LIEBIGs Ann. 222. 29) in alkoh. Lsg. verlaufenden Rkk. sind nach Vf. die folgenden: 1. Die Reaktion zwischen Mononatriummalonester und Chloroform; sie führt zur B. von Natriumdicarboxylglutakonsäureester, Isobutanhexacarbonsäureester, der zum Teil durch das vorhandene Natriumalkoholat, bezw. den Natriummalonester in die Natriumverb. oder in ein Gemisch der möglichen Na-Verbb. verwandelt wird, freiem Malonsäureester und von NaCl. Der in Freiheit gesetzte Malonester kann durch das vorhandene Natriumalkoholat nicht wieder in Natriummalonester verwandelt werden, weil dies nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande möglich ist, und ferner infolge Nebenrkk. die Konzentration des Natriumalkoholats bald bis auf Null herab-

sinkt. — 2. Die Reaktion zwischen Natriumalkoholat und Chloroform: sie führt zur B. von *Orthoameisensäureester* und NaCl; ferner entstehen infolge von Nebenrkk. CO und Äther und durch Verseifung des Orthoesters *Natriumformiat*. — 3. Die Reaktion zwischen Natriumalkoholat und Malonester: sie führt zur B. von malonsaurem Natrium und Mononatriummalonester. Die schlechte Ausbeute an Natriumdicarboxylglutakonsäureester erklärt sich vor allem daraus, daß ca. 28% des Malonesters verseift werden und ca. 15%, wie gezeigt, überhaupt nicht in Rk. treten. Zur B. des Isobutanesters sind etwa 11% Malonester und etwa 8% Na erforderlich, während die Rk. nach 2. ca. 18% des Na beansprucht. Mannigfache Verss., die Ausbeuten zu verbessern, waren erfolglos, so daß die ursprüngliche Darstellungsmethode und auch Arbeitsweise beizubehalten ist, da sie von den überhaupt entstehenden 46% der Verb. 41% rein zu gewinnen gestattet. Bei der Verarbeitung von 100 g Malonester erhielt Vf. 50,3 g Natriumdicarboxylglutakonsäureäthylester, 32,6 g Natriummalonat, 10,06 g Natriumisobutanester = 7,4 g freiem Ester, 3,99 g freien Isobutanester, 0,18 g CO und 0,66 g Orthoameisensäureester; über 13 g Malonester blieben unverändert. Bei der Gewinnung der in den Mutterlaugen enthaltenen Substanzen wird man zweckmäßig den A. im Vakuum abdestillieren. Der in den Mutterlaugen vorhandene *Isobutanhexacarbonsäureester*, $C_{22}H_{34}O_{13}$, gelbes Öl, $K_{P_{18-20}}$ 220—250°, $K_{P_{13}}$ 235° unter nur geringer Zers., färbt sich, mit alkoh. Natriumäthylatslg. versetzt, dunkelrot, entfärbt, mit 6%ig. Na_2CO_3 -Lsg. übergossen, sofort verd. $KMnO_4$ und entwickelt mit Br in CS_2 -Lsg. alsbald HBr . HCl verseift zu einer nur schwer zu reinigenden Säure, F. ca. 95°, unter CO_2 -Abspaltung, deren Ba-Salz, aus der wss. Lsg. durch Zusatz von A. gewonnen, der Zus. eines Ba-Salzes der *Isobutantricarbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_{13}Ba_3 + 4H_2O$, entsprach. Der aus der rohen S. in methylalkoh. Lsg. durch Einleiten von HCl-Gas erhaltene Ester, $K_{P_{23}}$ 180—185°, als farblose Fl., zeigt nach Analyse und Molekulargewichtsbest. (kryoskopisch in Bzl. gef. 218—226, ber. 232,16) die Zus. des *Isobutantricarbonsäuremethylesters*, $[CH_2(COOCH_3)]_2CHCH_2COOCH_3$. Ein weiterer Beweis für die Isobutanformel ergibt sich aus der Spaltung des Isobutanhexacarbonsäureesters durch Alkalien, besonders $Ba(OH)_2$, in *Malonsäure* und wenig *Ameisensäure*. Diese für eine gesättigte Kette bemerkenswerte Spaltung steht in Analogie mit dem von BOTTOMLEY und PERKIN JUN. (J. Chem. Soc. London 77. 294; C. 1900. I. 802) beobachteten Zerfall des ω - β - ω' -*Pentahexacarbonsäureesters* und mit der von ENGELMANN und GÜTHZEIT (J. f. pr. Chem. [2] 66. 120; C. 1902. II. 732) beobachteten B. von Tricarballylsäure aus Pentahexacarbonsäureester, bezw. aus Dicarboxylglutarsäureester. Auch beim 7-stdg. Erhitzen des Isobutanesters mit Anilin auf 150° entsteht anscheinend ein *Pentaanilid* der Formel $(C_6H_5NHCO)_2CH \cdot CH[CH(CONHC_6H_5)_2]CH(CONHC_6H_5)COOC_2H_5$, F. der bei 100° getrockneten Substanz 246—247°, neben *Malonsäureanilid*, welch letzteres, außer durch die Analyse, noch durch eine ebullioskopische Molekulargewichtsbest. in Eg. (gef. 232—258, ber. für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ 254,22) identifiziert wurde. In den Mutterlaugen findet sich anscheinend eine Na-Verb. des Isobutanhexacarbonsäureesters, da das aus dieser Verb. gewonnene Öl sich gegen Br, $KMnO_4$, Na_2CO_3 wie dieser Ester verhielt, und die durch saure Verseifung des Öles gewonnene S. der aus dem Isobutanester erhaltenen entsprach.

Bei den Verss. zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Reaktionsprodukte ergab sich folgendes: *Ameisensäure* läßt sich nach der Methode von LIEBEN (Monatshefte f. Chemie 14. 753) mit größter Genauigkeit bestimmen, wenn man dafür sorgt, daß die Konzentration des Quecksilberchlorids 48% und die der Ameisensäure 0,025—0,1% beträgt. Besonders bei Ggw. von 0,1% ist diese Methode ebenso genau wie die schärfsten anorganisch-analytischen Methoden. Sie ist auch bei Ggw. von selbst 70% NaCl ohne weiteres anwendbar. Bei Ggw. von

Malonsäure muß eine Trennung der beiden SS. vorangehen, da auch malonsaure Salze beim Erwärmen mit HgCl_2 -Lsg. ein unl. weißes Hg-Salz geben. Die Trennung kann erfolgen erstens durch Abscheidung der Malonsäure als malonsaures Barium (s. u.) und zweitens durch Übertreiben der Ameisensäure im Wasserdampfstrom in dem von FRESSENIUS (Z. f. anal. Ch. 14. 172) zur Best. der Essigsäure angegebenen App. nach Ansäuern des Salzgemisches mit überschüssiger Phosphorsäure. Malonsäure ist als solche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Im Destillat findet sich Essigsäure, doch sind die Resultate sehr gut. Bei Ggw. von Dicarboxylglutakonsäureester muß man eine seiner Löslichkeit in W. entsprechende Korrektur anbringen, und zwar sind für je 100 ccm an Ester gesättigter, bzw. zu sättigender Fl. 0,0551 g (Mittel aus 3 Vers.) von dem gebildeten HgCl_2 abzuziehen. Die Resultate sind zufriedenstellend, wenn das Sättigen der Fl. mit BaCO_3 in der Kälte geschieht. In der Wärme wird die Menge des durch den Dicarboxylglutakonsäureester hervorgerufenen Nd. bedeutend größer und anscheinend auch schwankend. — Die von LEYS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 472) angegebene Methode zur Best. der Ameisensäure ergab keine irgend wie befriedigenden Resultate.

Malonsäure läßt sich durch ihr Ba-Salz bestimmen, wenn man anstatt W. 60%ig. A. als Lösungsmittel benutzt und ihm die Zus. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba} \cdot \frac{5}{6}\text{H}_2\text{O}$ statt $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu Grunde legt. Kleine Mengen reinen, bei genau 100° bis zu konstantem Gewicht getrockneten Ba-Salzes ergaben genau den entsprechenden Ba-Gehalt. Bei weiterem Erhitzen bis auf 150° nimmt das Bariummalonat, entgegen den Angaben von PINNER und BISCHOFF (LEBIGS Ann. 179. 94), beträchtlich an Gewicht ab. Auch die Formel von GUTHZEIT und BOLAM (J. f. pr. Chem. [2] 54. 363) ist in der angegebenen Weise zu berichtigen. — Ameisensaures Barium ist in 60%ig. A. genügend l., um die Genauigkeit der Best. nicht zu beeinflussen, ebenso wenig stört die Ggw. von NaCl bis 70%. — Bei Ggw. von Natriumdicarboxylglutakonsäureester mischt sich dem Bariummalonat das Ba-Salz des Esters bei. Man bestimmt daher zunächst die Summe der Ba-Salze, darauf die in ihnen enthaltene Menge Ba und findet durch Rechnung die Menge der Malonsäure. (Vgl. Vf., Inaug.-Diss. Leipzig 1903.) Das Ba-Salz des Dicarboxylglutakonsäureesters, $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_9)_2\text{Ba}$, kann, ebenso wie das Na-Salz, bei 100° getrocknet werden.

Natriumdicarboxylglutakonsäureester läßt sich mittels seines Ba-Salzes nicht bestimmen, da es nicht unl. genug ist. Geeignete Titrationsmethoden, die auch bei Ggw. von Malonsäure brauchbare Resultate ergaben, ließen sich nicht auffinden. Ganz reiner Natriumdicarboxylglutakonsäureester kann durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zur völligen Entfärbung oder auch durch Verwendung von Jodeosin als Indikator bestimmt werden. Bei Rücktitration von SS. mittels CO_2 , analog der gasvolumetrischen Rücktitration von ULSCH (Chem.-Ztg. 23. 624; C. 99. II. 537) empfiehlt sich, statt Na_2CO_3 , CaCO_3 zu verwenden, da eine wss. Na_2CO_3 -Lsg. beim Kochen durch Durchleiten von Luft CO_2 entweichen läßt. Aber auch auf diesem Wege wird zuviel CO_2 erhalten, da der Dicarboxylglutakonsäureester zum Teil verseift und die Malonsäure beim Erhitzen in wss. Lsg. zum Teil in CO_2 und Essigsäure zers. wird. Auch der Vers., den in Freiheit gesetzten Dicarboxylglutakonsäureester der wss. Fl. durch ein indifferentes Lösungsmittel, wie CS_2 , etc., zu ziehen, scheiderte, so daß die Menge des Natriumdicarboxylglutakonsäureesters aus der Differenz bestimmt werden mußte. — Chloroform läßt sich durch Erhitzen mit alkoh. KOH entgegen den Angaben von DE SAINT-MARTIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 106. 492; Z. f. anal. Ch. 30. 497) vollständig zersetzen. Die durch Chlorbest. erhaltenen Resultate sind vollkommen genau. Die bei der Verseifung von Chlf. gebildete *Ameisensäure* läßt sich nach der Methode von LIEBEN nicht bestimmen, da die beim Erhitzen von A. mit KOH entstehenden aldehydharzartigen Prodd. mit Wasserdämpfen flüchtig sind und HgCl_2 reduzieren. Eine direkte

Best. des etwa gebildeten *Orthoameisenesters* war daher nicht möglich. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 49—100. 18/1. Leipzig. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

H. D. Dakin, *Oxydation von Aminosäuren mit der Produktion von biologisch wichtigen Substanzen*. Vf. hat Glykokoll, Leucin und Alanin bei gewöhnlicher Temperatur mittels H_2O_2 bei Ggw. von Eisensulfat als Katalysator der Oxydation unterworfen. Neben NH_3 und CO_2 konnte so aus *Glykokoll* Glyoxylsäure u. Formaldehyd, aus *Alanin* Acetaldehyd und Essigsäure, aber keine Brenztraubensäure, aus *Leucin* Isovaleraldehyd u. Isovaleriansäure gewonnen werden. Die Gewinnung von Prodd. wie NH_3 u. CO_2 , die analog der B. bei Fermentwrkkg. aus den Aminosäuren entstehen, u. der sehr reaktionsfähigen Aldehyde, die im Organismus weitere Umwandlungen (etwa in Kohlehydrate) erleiden, ist für das Studium des Mechanismus dieser Umwandlung von Interesse.

Experimentelles. 1 g Alanin wird mit der berechneten Menge mit Na_2CO_3 genau neutralisierter H_2O_2 versetzt, wenige Milligramme Eisensulfat zugegeben und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach einigen Minuten erwärmt sich die Lsg. ein wenig, schwache CO_2 -Entw., wie auch immer stärker werdender Geruch von Acetaldehyd treten auf. Nach dem Stehen über Nacht wird die Lsg. destilliert. Das erste Destillat enthält Acetaldehyd, nachgewiesen an den typischen Rkk., sowie an der B. von Äthylidenphenylhydrazin (F. 66°). Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Aldehyds wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert u. wieder destilliert. Das Destillat enthielt neben Acetaldehyd etwa 0,06 g Essigsäure. — Bei der auf gleichem Wege ausgeführten Oxydation des Glykokolls konnten Ameisensäure und große Mengen von Glyoxylsäure (identifiziert durch das Hydrazon und durch die Tryptophanrk.) isoliert werden. Die Menge des Formaldehyds (nachgewiesen mit TOLLENSschem Reagens, nach der LEBBINSchen Methode und nach der Farbkr. mit konz. H_2SO_4 , Resorcin u. Pyrogallol) war gering. Der alkal. gemachte Destillationsrückstand, wieder destilliert, lieferte große Mengen von NH_3 . — Möglicherweise entstehen bei der Oxydation auch Oximidoessigsäure und Formaldoxim in geringer Menge. — Leucin wird von H_2O_2 sehr schnell angegriffen, unter lebhafter Entw. von CO_2 und starkem Geruch nach Isovaleraldehyd. Bei der Dest. wurde neben Isovaleraldehyd eine flüchtige, die Jodoformrk. gebende Substanz in geringer Menge, die erst untersucht wird, erhalten. Der Rückstand, angesäuert u. wieder destilliert, lieferte Isovaleriansäure. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 171—76. Januar 1906. [20/10. 1905.] Lab. des Dr. HERTER.) RONA.

L. Barthe, *Einwirkung von Äthylenbromid auf die Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthylesters*. (Vgl. CARPENTER und PERKIN, J. Chem. Soc. London 75. 921; C. 99. II. 824.) Zur Darst. von *Cyantrimethylencarbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4N = \langle(CH_3)_2\rangle C(CN) \cdot COOC_2H_5$, erhitzte Vf. eine Lsg. von 6,9 g Na in 400 g absol. A. mit 33,90 g Cyanessigeste u. 28,20 g Äthylenbromid 20—30 Stunden am Rückfluschkühler auf sd. Wasserbade oder im Sandbade, destillierte den A. ab, versetzte den Rückstand nach dem Erkalten mit W., goß die wss. Fl. von dem sich abscheidenden rötlichen Öl ab, entzog ihr den Rest des Öles durch Ä. und fraktionierte das Öl im Vakuum. Farblose Fl., Kp_{80} . 137°. Die Ausbeute erreichte bei weitem nicht die von CARPENTER und PERKIN angegebenen 50%. Die Vers. zur Verseifung dieser Verb. mittels alkoh. Kalilauge verliefen resultatlos; bemerkenswert ist der leichte Zerfall des Mol. unter Abscheidung von Kohlenstoff beim Erhitzen mit Kalilauge oder HCl. Leitet man in die k. absol.-alkoh. Lsg. des Cyantrimethylencarbonsäureesters HCl ein, so erhält man *Trimethylencarbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4 = \langle(CH_3)_2\rangle C(COOC_2H_5)_2$, farbloses Öl, Kp_{70} . 130°. Die Darst. der S. $\langle(CH_3)_2\rangle C(CN) \cdot COOH$ gelang nach den Angaben von PERKIN nicht, dagegen

gelangte Vf. zum Ziel, als er 0,80 g Na in eine abgekühlte, absol.-alkoh. Lsg. von 20 g Cyantrimethylencarbonsäureester eintrug, den A. im Vakuum verdunstete, den Rückstand in W. aufnahm, die Lsg. in Ggw. von Helianthin neutralisierte und mit Ä. extrahierte. Das beim Verdunsten des Ä. zurückbleibende Öl schied im Laufe von Monaten Kristalle vom F. 140° ab. ($C_8H_4O_2N_2$)₂Mg + H₂O, stark hygroskopische Kristalle aus W.

Als Nebenprod. bei der Darst. des Cyantrimethylencarbonsäureesters erhielt Vf. schwach gelbliche Kristalle von der Zus. $C_8H_{12}O_2N_2$, F. 119°, l. in h. Alkalien unter NH₃-Entw., l. in k. rauchender HCl, A., Aceton, Chlf., weniger in Ä., wl. in CS₂, Bzl. und Eg., welche von CARPENTIER und PERKIN als α, δ -Dicyanvaleriansäureäthylester, $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, angesprochen worden sind. Durch Mischen dieser Kristalle mit wss. HCl und Verdunsten der Fl. im Vakuum erhielt Vf. Malonsäure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 40—47. 5/2.) DÜSTERBEHN.

H. P. Barendrecht, *Enzymwirkung. II.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. 49. 456; C. 1904. II. 1096.) Trägt man die Enzymwrkg. als Funktion der Anfangskonzentration des umzusetzenden Körpers auf, so ist die Wrkg. anfangs der Anfangskonzentration proportional, bei größeren Konzentrationen von ihr unabhängig. Vf. arbeitet in letzterem Gebiet. Er studiert die Umsetzung von *Milchzucker* durch *Saccharomyces Kefir*; die Reindarst. der Hefe wird ausführlich beschrieben. Die Spaltung des Milchzuckers ist keine monomolekulare Rk. Der Gleichgewichtspunkt scheint bei einer weit vorgeschrittenen Umsetzung zu liegen. Vf. stellt den Verlauf der Rk. nach seiner Strahlungstheorie dar. Die Spaltungsprodd. verzögern stärker als beim Rohrzucker. Das Enzym sendet zwei Arten von Strahlung aus; es besteht aus an eiweißartigen Körpern gebundener Galaktose und Glucose in lebendem, strahlendem Zustand. Die Glucosestrahlungen werden weniger absorbiert als die Galaktosestrahlungen. Eine Glucosestrahlung kann mehr Milchzucker invertieren als eine Galaktosestrahlung. Galaktosezusatz verzögert die Spaltung doppelt so stark als Glucose; ein Molekül Lävulose wirkt etwa so stark wie ein Molekül Galaktose und Glucose zusammen. Die Laktase kann, wenigstens im Verlauf einiger Stunden, keine Laktosesynthese bewirken. Auf Rohrzucker wirkt das Invertin der Milchzuckerhefe (strahlende Glucose und Galaktose) anders als das der gewöhnlichen Hefe (strahlende Glucose allein). Zusatz der Spaltungsprodd. zum Rohrzucker verzögert weit weniger wie beim gewöhnlichen Invertin. Bei der Inversion durch gewöhnliches Invertin verzögert Milchzuckerzusatz zum Rohrzucker die Spaltung kaum, was Vf. im Sinne seiner Strahlungshypothese interpretiert.

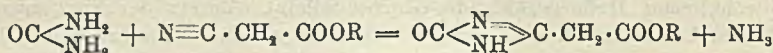
Unabhängig von jeder Hypothese ist der Befund, dafs bei den biosespaltenden Enzymen die fremden Hexosen die Rk. weit stärker verzögern als die Spaltungsprodd. (Z. f. physik. Ch. 54. 367—75. 23/1. Delft. Lab. d. Ned. Giast-en Spir. Fabr.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Frerichs u. L. Hartwig, *Untersuchungen über die Einwirkung von Harnstoff auf Verbindungen der Cyanessigsäure.* Vf. stellten aus Harnstoff und Cyanessigestern Vertreter einer neuen Klasse cyclischer Harnstoffe von ausgesprochenem Säurecharakter dar. — Erhitzt man Harnstoff in grossem Überschufs mit Cyanessigsäureäthylester zum lebhaften Sieden, so entsteht unter Entw. von CO₂ und NH₃ das NH₄-Salz einer *Säure* $C_6H_8N_2O_3$, im folgenden kurz „*Äthylsäure*“ genannt, die aus h. W. in fast weifsen, langen Nadeln kristallisiert; F. 162° unter lebhafter Zers., zll. in h. W., A., Ä. und Essigester; in W. von 24° im Verhältnis 1:8333 l. In gleicher Weise wurde aus Harnstoff u. Cyanessigsäuremethylester eine *Säure* von der Zus. $C_6H_8N_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, kurz „*Methylsäure*“ genannt, gewonnen; fast farblose Blättchen (aus h. W.), F. 116—117° unter Aufschäumen; auf 116° erhitzt, schmilzt die S. unter Abgabe ihres Kristallwassers; wasserfrei schmilzt sie erst bei

128° unter Zers.; etwas leichter l. als die Äthylsäure, auch in k. W. l. Beide SS. kann man sich entstanden denken durch Addition von 1 Mol. Cyanessigsäureäthyl-, bezw. -methylester an 1 Mol. Cyansäure, die durch Zers. des Harnstoffs entsteht. Von der isomeren Äthyl-, bezw. Methylbarbitursäure unterscheiden sie sich dadurch, daß in ihnen die Gruppe COOR enthalten ist, wie durch Verseifen festgestellt wurde. Ihr wss. Lsgg. werden durch 1 Tropfen FeCl₃-Lsg. blutrot gefärbt (empfindlich), lassen sich mit NaOH und Phenolphthalein als Indikator glatt titrieren, zers. und lösen kohlensaure Salze wie BaCO₃, CaCO₃ etc., treten mit primären aromat. Aminen u. mit Alkaloiden zu Salzen zusammen, zersetzen in der Wärme Acetate und lösen zum Unterschiede von den Barbitursäuren metallisches Zn unter Freiwerden von H₂.

Salze der Äthylsäure: Kaliumsalz mit 2H₂O, Kriställchen (aus A. auf Zusatz von Ä.), sl. in A. u. W., unl. in Ä. — Ammoniumsalz, Blättchen (aus A. auf Zusatz von Ä.), sl. in A. u. W., unl. in Ä. F. 187° unter lebhafter Zers. — Silber-salz, Pulver, unl. in W. und A., ll. in NH₃. — (C₈H₇N₂O₃)₂Cu + 2H₂O, grasgrüne Blättchen, l. in h. W., fast unl. in k. W., A. u. Ä. — Anilinsalz, schwach rötlich gefärbte Nadeln (aus h. W.), F. 144—145° unter Zers., ll. in W. u. A., wl. in Ä. — m-Toluidinsalz, Blättchen (aus h. W.), F. 143° unter Zers., ll. in W. u. A., unl. in Ä. — Strychninsalz, flache Nadeln, F. 188° unter Zers., ll. in W. u. A., wl. in Ä. — Salze der Methylsäure: Kaliumsalz, Nadelchen (aus h. A.), ll. in W. u. A., unl. in Ä. — Ammoniumsalz, ll. in W. u. A., unl. in Ä. — Kupfersalz, (C₅H₅N₂O₃)₂Cu + 1/2 H₂O, hellgrüne Blättchen, ll. in h. W., unl. in k. W., A. und Ä. — Anilinsalz, Blättchen, F. 120° (aus wenig W.), ll. in A., unl. in Ä. — m-Toluidinsalz, Nadeln (aus Ä.), F. 120—121° unter Zers., ll. in W. u. A., wl. in Ä. — Strychninsalz, flache Nadeln, F. 211° unter Zers., ll. in W. u. A., wl. in Ä.

Bezüglich der Konstitution der beiden SS. ist es am wahrscheinlichsten, daß bei ihrer B. aus Cyanessigeste und Cyansäure die letztere an die Cyangruppe des Esters addiert wird. Analog der B. von Harnstoffen aus Cyansäure u. Aminbasen kann man annehmen, daß hier ein cyklischer Harnstoff entsteht, indem man den Cyanessigeste als ein tertiäres Amin betrachtet, in welchem die 3 Wertigkeiten des N nicht durch drei einwertige Radikale, sondern zusammen durch das dreiwertige Radikal :C·CH₂·COOR ersetzt sind, so daß die Rk. nach der Gleichung:



stattfindet. Demgemäß können die SS. aufgefaßt werden als Methinharnstoff, in welchem das H-Atom der CH-Gruppe durch den Rest ·CH₂·COOR ersetzt ist, oder als Carbonsäureester eines Äthinharnstoffs, OC $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array}$ C·CH₂, und zwar als Carb-oxymethyl-, bezw. -äthyläthinharnstoff, oder endlich als Harnstoffderivate von Mono-alkylestern der Malonsäure. Sämtliche Auffassungen erklären gut den Säurecharakter der neuen Verbb.

Die Darst. eines Äthylderivats der Äthylsäure, um festzustellen, ob ihr Säurecharakter auf die NH- oder die CH₂-Gruppe zurückzuführen ist, mißlang. — Eine partielle Verseifung der Äthylsäure durch alkoh. KOH derart, daß nur C₂H₅OH abgespalten wird, fand beim Erhitzen auf dem Wasserbade nicht statt. Wurde jedoch der größte Teil des A. verdampft und der Rückstand auf dem Drahtnetz erhitzt, so entstand unter Entw. von NH₃ u. B. von kohlensaurem K hauptsächlich essigsaures K, indem sich bei der nunmehr vollständigen Verseifung der S. neben A., NH₃ u. CO₂ Malonsäure bildet, die in CO₂ u. Essigsäure zerfällt. — Die Einw. von Ammoniak auf die Äthylsäure im Schiefsrohr führte nicht zum Amid, sondern lieferte ebenfalls nur kohlen- u. essigsaures NH₄. Auch durch Erhitzen von Cyan-

acetamid mit Harnstoff konnte das Säureamid nicht erhalten werden. — Bei Einw. von 25% ig. HCl auf die Äthylsäure wurde sämtlicher N quantitativ in Form von NH_4Cl abgespalten. Beim vorsichtigen Erwärmen mit verd. HNO_3 schien sich ein Nitrokörper gebildet zu haben; beim weiteren Eindampfen der HNO_3 -haltigen Lsg. hinterließ jedoch salpeter- und oxalsaures NH_4 . — Mit Benzaldehyd, Formaldehyd und NH_4OH liefs sich die Äthylsäure nicht kondensieren. — Beim Versetzen einer wss. Lsg. der Äthyl- und der Methylsäure, bezw. ihrer K-Salze mit Bromwasser konnten zwar analysenreine Br-Verbb. nicht isoliert werden, doch liefs sich feststellen, entweder 2 Atome Br addiert werden oder 1 Bromatom für das H-Atom der NH-Gruppe eintritt. Da diese Verbb. aus KJ Jod freimachten, so wurde bei der titrimetrischen Best. des Br mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, dessen gesamte ursprüngliche Menge wiedergefunden.

Die Einw. von überschüssigem Anilin auf die Äthylsäure oder ihre alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade führte stets nur zum Anilinsalz. Beim Erhitzen der S. mit Anilin bis zum Kp. des letzteren fand unter Entw. von NH_3 eine lebhaftere Rk. statt. Wurde das Reaktionsprod. mit HCl-haltigem W. behandelt, so entstand eine kristallinische Abscheidung, die sich durch fraktionierte Kristallisation in 3 Teile (FF. etwa 165, 190 und 230°) zerlegen liefs, ohne dafs eine vollständige Trennung möglich war. Wurde jedoch das mit HCl-haltigem W. behandelte Prod. mit 10% ig. NH_3 erwärmt, so blieb ein Teil davon ungel., der sich als *s*-Diphenylharnstoff, F. 235° (aus A.), erwies, während sich aus der ammoniakal. Lsg. auf Zusatz von HCl eine zweibasische S., $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_3$, F. 195° (aus A.), unterschied. Die bei 165° schm. Verb., wahrscheinlich *Diphenylbiuret*, wurde jedoch nur in sehr geringer Menge erhalten. Sie fand sich bei dem Diphenylharnstoff u. war erheblich leichter l. in A. als dieser. Der *s*-Diphenylharnstoff entsteht wahrscheinlich dadurch, dafs aus der Äthylsäure Cyansäure abgespalten wird und diese mit dem Anilin reagiert. Es mufs demnach im Molekül der Äthylsäure noch der Komplex der Cyansäure vorhanden sein.

Die zweibasische S. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_3$, auch „*Anilinverb.*“ genannt, weifse Blättchen, l. in A., Eg., NH_3 u. Alkali, unl. in W., gibt in alkoh. Lsg. mit FeCl_3 eine intensive Rotfärbung u. unterscheidet sich dadurch von dem äufserlich u. im F. ihr völlig gleichen Cyanacetanilid, welches sich durch Einw. des Anilins auf Cyanessigester eventuell hätte bilden können. Die sauren Eigenschaften dieser S. sind nicht so scharf ausgeprägt als die der Äthylsäure; immerhin läfst sie sich ebenfalls mit Phenolphthaleïn als Indikator sehr gut titrieren. — Die in verschiedenen Lösungsmitteln sll. Alkalisalze der Anilinverb. lassen sich eigentümlicherweise mit Äther aus wss. Lsgg. ausschütteln: Natriumsalz, farblose M., l. in A. u. Ä., neutral reagierend. — Kaliumsalz, Blättchen (aus W.) — Silbersalz, unl. in W., A. u. Ä., l. in wss. NH_3 . — Die beiden Metallatome dieser Salze sind durch Alkylreste ersetzbar: *Äthylverb.*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_6\text{O}_3$, Nadeln, F. 158° (aus A.), zll. in h. A. u. in Ä., unl. in W. u. verd. NH_3 . — *Benzylverb.*, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N}_6\text{O}_3$, Nadeln, F. 215° unter Zers., zll. in Eg. u. h. A., so gut wie unl. in k. A., Ä., W., NH_3 und verd. Alkalien.

Beim Erhitzen der Äthylsäure mit *p*-Toluidin auf dem Wasserbade wurde ebenfalls nur das Toluidinsalz gebildet, während über freier Flamme eine energische Rk. u. starke NH_3 -Entw. eintrat. Behandelte man die alkoh. Lsg. des entstandenen Rk.-Prod. mit HCl-haltigem W., so entstand ein grauweifses, kristallines Pulver, bei dessen Extraktion mit h. A. und etwas Eg. ein Teil ungel. blieb, der aus Eg. in Blättchen, F. 221°, wl. in A., unl. in W. erhalten wurde, während aus dem gel. Teil *Di-p*-tolylharnstoff, F. 263°, und *p*-Tolylharnstoff, F. 173°, gewonnen wurden, die aus Toluidin und der aus der Äthylsäure abgespaltenen Cyansäure entstanden waren. — Wurde jedoch das durch HCl-haltiges W. erhaltene Pulver mit h. konz. NH_3 behandelt, so blieb ein Teil ungel., aus welchem wieder *Di-p*-u. *p*-Tolylharnstoff

erhalten wurden, während aus der ammoniakal. Lsg. durch HCl derselbe Stoff vom F. 221° abgeschieden wurde, wie oben. Diese *p*-Toluidinverb., $C_{95}H_{30}N_6O_3$, gab in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ gleichfalls eine Rotfärbung.

Bei der Einw. von *m*-Toluidin auf die Äthylsäure bildete sich auf dem Wasserbade nur das *m*-Toluidinsalz. Erst beim Erhitzen auf ca. 190° trat eine tiefergehende Rk. unter Entw. von NH_3 ein. Wurde der durch Behandeln des Rk.-Prod. mit HCl-haltigem W. entstandene grauweiße Nd. mit w. 10% ig. NH_3 -Lsg. extrahiert, so konnten aus dem unl. Teil *Di-m*-tolylharnstoff, F. 216°, und *m*-Tolylharnstoff, F. 142°, gewonnen werden. Aus der ammoniakal. Lsg. wurden durch konz. HCl u. Umkristallisieren aus A. Blättchen der *m*-Toluidinverb., $C_{95}H_{30}N_6O_3$, erhalten; F. 186°, ll. in h. A. u. Eg., verd. Alkalien u. NH_3 , unl. in W. $FeCl_3$ gibt die Rotfärbung.

Die Einw. von *m*-Chloranilin auf die Äthylsäure verlief in analoger Weise wie die von Anilin. Der aus dem mit HCl behandelten Rk.-Prod. erhaltene, in NH_3 unl., geringe Nd. enthielt wahrscheinlich *Di-m*- oder *m*-Chlorphenylharnstoff, die aber nicht isoliert werden konnten. Aus der ammoniakal. Lsg. wurde jedoch mit HCl eine *m*-Chloranilinverb., $C_{30}H_{21}Cl_3N_6O_3$, als mikrokristallines, in allen Lösungsmitteln swl. Pulver, F. 217°, erhalten. — *Benzylderivat*, $C_{30}H_{19}Cl_3(C_7H_7)_2N_6O_3$, lockere Nadeln, F. 186—188° (aus Eg.), wl. in A. u. Eg., unl. in W., NH_3 u. verd. Alkalien.

Auch die Einw. von *m*-Bromanilin auf die Äthylsäure und die Behandlung des Rk.-Prod. fand wie oben statt. Als in NH_3 unl. blieb ein Rückstand, der wahrscheinlich ein Gemisch von *Di-m*- u. *m*-Bromphenylharnstoff war, während aus der ammoniakal. Lsg. durch HCl ein mikrokristallines Pulver gewonnen wurde, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht charakterisiert werden konnte und deshalb in sein *Benzylderivat*, $C_{30}H_{19}Br_3(C_7H_7)_2N_6O_3$, übergeführt wurde; Nadeln, F. 185—187° (aus Eg.), wl. in A. u. Eg., unl. in W., NH_3 und verd. Alkalien.

Bezüglich der Konstitution der bei der Einw. der primären Amine auf die Äthylsäure erhaltenen Verb. steht nur fest, daß sie 3 Anilin-, Toluidin- etc. -Reste enthalten. Die Alkylgruppe der Äthylsäure ist in ihnen nicht mehr vorhanden, da bei der Einw. von Anilin auf die Methylsäure ebenfalls *Diphenylharnstoff* u. die Verb. $C_{30}H_{24}N_6O_3$ entstanden. Wahrscheinlich findet die Einw. von Anilin etc. auf die Carboxylalkylgruppen der Äthyl-, bezw. Methylsäure statt unter Abspaltung der betr. Alkohole u. unter B. der Anilide. Es wurde daher versucht, die Verb. $C_{30}H_{24}N_6O_3$ durch Alkali zu verseifen, um die eingetretenen Anilinreste wieder abzuspalten u. so zu einfacheren, vielleicht bekannten Verb. zu gelangen. Es trat jedoch vollständige Zers. in Anilin und NH_3 ein. Bei der Verseifung durch konz. HCl entstanden ausschließlich salzsaures Anilin u. NH_4Cl . Bei der B. der Verb. $C_{30}H_{24}N_6O_3$ reagieren anscheinend 3 Mol. Anilin mit 4 Mol. der Äthylsäure, wobei aus letzterer außer $CNOH$ u. OC_2H_5 wahrscheinlich auch N in Form von NH_3 abgespalten wird.

Bei der Einw. von Methylanilin auf die Äthylsäure entstand in lebhafter Rk. das Ammoniumsalz dieser S., dessen B. man dadurch erklären kann, daß bei einem Teile der S. wieder $CONH$ abgespalten wird u. letztere sich an überschüssiges Methylanilin zu Methylphenylharnstoff addiert. Durch weitere Einw. von Methylanilin auf den Methylphenylharnstoff entsteht Dimethyldiphenylharnstoff, der allerdings nicht isoliert werden konnte, und NH_3 . Letzteres gibt mit der noch unzers. S. deren NH_4 -Salz und schützt sie dadurch vor weiterer Umwandlung. Tatsächlich wird stets nur die Hälfte der vorhandenen S. in das NH_4 -Salz verwandelt. Außer dem letzteren wurde die der Toluidinverb. isomere *Methylanilinverbindung*, $C_{33}H_{30}N_6O_3$, isoliert; gelbliche, derbe, rhombische Kristalle (aus W.), F. 175° unter Zers., ll. in A. u. Ä., sl. in NH_3 u. verd. Alkalien. $FeCl_3$ rief in der alkoh. Lsg. Rotfärbung hervor. Bei Einw. von Methylanilin auf die Methylsäure wurde ebenfalls die bei 175° schm. Verb. gewonnen, wobei sich anfangs auch das NH_4 -Salz der S. ausschied.

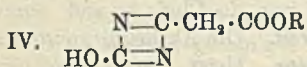
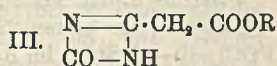
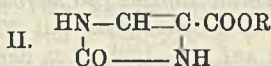
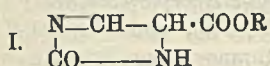
Bei der Einw. von Äthyl- und Benzylanilin auf die Äthylsäure gelang es

nur, das NH_4 -Salz der S. zu isolieren, während statt saurer Prodd. nur harzartige MM. erhalten wurden. Jedoch trat eine starke Rk. ein, als die S. mit überschüssigem Benzylalkohol erwärmt wurde, wobei die *Benzylsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$, gewonnen wurde; farblose Oktaeder (aus 10% ig. A.), bezw. breite, flache, dentritische Kristallkomplexe, F. 148° unter Zers.; in ihren chemischen u. physikalischen Eigenschaften vollkommen der Äthyl- u. Methylsäure gleichend. Daneben entstand (jedoch immer nur bei Zusatz von Na_2CO_3) eine bei 267° schm. Verb., $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_5$, flache, weiße Nadeln, ll. in A. u. h. W., wl. in Ä. Sie vermochte Carbonate nicht zu zersetzen, wurde auch von verd. Alkalien in der Kälte nicht angegriffen, gab jedoch mit FeCl_3 eine *Eisenverb.*, die aus verd. A. in Form schwarzvioletter Prismen kristallisierte. Die Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_5$ enthält die Gruppe OC_2H_5 nicht mehr, da bei Einw. von Benzylalkohol auf die Methylsäure die gleichen Verbb. wie mit der Äthylsäure erhalten wurden.

Beim Erhitzen der Äthylsäure über den F. bildeten sich zuerst alkal. (NH_3) , dann sauer reagierende Dämpfe, Cyanessigester u. A., während die zurückbleibende M. einen in Alkalien und NH_3 ll., sonst unl. Stoff bildete, der nach der Reinigung in gelblichweißen, mikroskop. kleinen Kriställchen von der Zus. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ ohne bestimmten F. erhalten wurde. Die Zers. der Äthylsäure scheint sehr kompliziert zu verlaufen. Durch Zusammenschmelzen der Verb. $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ mit Anilin konnte keine der früher erhaltenen Verbb. gewonnen werden. Bei der Einw. von Br entstand Bromoform u. Bromammonium sowie wahrscheinlich CO_2 .

Um auch noch andere, die Gruppe $\text{OC} \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}$ — enthaltende Verbb. zu gewinnen, wurde freie Cyanessigsäure mit Harnstoff zusammengeschmolzen u. aus der wss. Lsg. der Schmelze *Cyanacetylharnstoff*, $\text{NH}_2 \cdot \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CN}$, F. 200 – 210° , isoliert. Die von FORMÁNEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3419) hierbei erhaltene Harnsäure bildete sich erst bei längerem Erhitzen der Schmelze, indem Wasserstoff austritt und Ringbildung stattfindet.

In gleicher Weise könnte bei der Einw. von Harnstoff auf Cyanessigester statt des Viererringes (III.) ein Fünfering (I. oder II.) entstehen, während (IV.) die Rk.

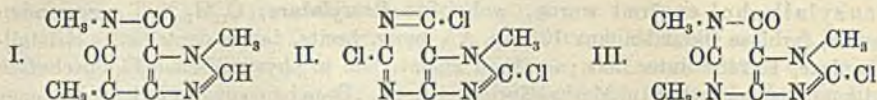


mit FeCl_3 gut erklären würde. Verss., durch Einw. von Harnstoff auf Benzo- u. Acetonitril sowie von Carbanil auf Cyanessigester u. auf Aceto- und Benzonitril zu Stoffen mit Viererring (III.)

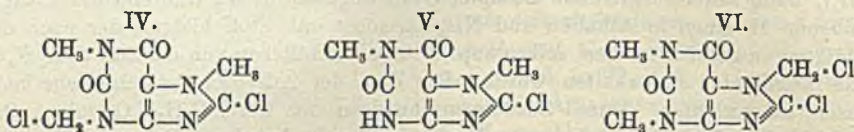
zu gelangen, schlugen fehl. — Die Methyl-, Äthyl- u. Benzylsäure sind vorläufig die einzigen Vertreter der neuen Körperklasse, welche den Viererring (III.) enthalten. Eine Benennung dieser Verbb. soll erst erfolgen, wenn ihre Konstitution völlig aufgeklärt ist. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 489–510 u. 73. 21–48. Braunschweig. Techn. Hochsch. Pharm. Inst. von H. BECKURTS.) HAHN.

Emil Fischer und Friedrich Ach, *Verwandlung des Kaffees in Paraxanthin, Theophyllin und Xanthin* [Ergänzungen zu älteren, z. Tl. in den Patenten Nr. 105050. 145880. 151190 und 153122 (C. 99. II. 1079; 1903. II. 1036; 1904. I. 1586; H. 626) der Firma BÖHRINGER & SÖHNE beschriebenen Verss.]. Die successive Entmethylierung des *Kaffees* (1,3,7-Trimethylxanthins; I.) ist bereits vor 10 Jahren von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2489; C. 95. II. 1062) studiert worden, der durch Erhitzen mit PCl_5 auf 178 – 180° zum 7-Methyl-2,6,8-trichlorpurin (II.) gelangte; die Ausbeute war jedoch gering, da gleichzeitig leichter l. Prodd. ent-

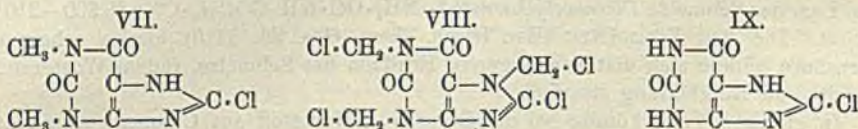
standen, die inzwischen als in den Methylgruppen chlorierte Kaffeine erkannt wurden. — Bei dieser Rk. bildet sich zunächst 8-Chlorkaffein (III.); dann tritt ein



Halogenatom in die 3-Methylgruppe ein. Das Chlor in der Seitenkette dieser Di-halogenverb. (IV.) ist leicht beweglich und kann z. B. durch Einw. von sd. Na-Alkylatlsgg. gegen ·OAlk. ausgetauscht werden; beim Kochen mit W. wird es als HCl abgespalten, gleichzeitig zerfällt die so entstandene ·CH₂(OH)-Gruppe unter Entw. von *Formaldehyd*, und man gewinnt das schon bekannte *8-Chlorparaxanthin* (V.). — Behandelt man das Kaffein direkt mit Chlor, so erhält man bei 160° vorzugsweise das eben erwähnte 3¹,8-Dichlorkaffein (IV.), bei 100° dagegen das isomere 7¹,8-Dichlorkaffein (VI.). — Die CH₂Cl-Gruppe des letzteren reagiert mit sd. W. in



analoger Weise wie bei IV., und es entsteht *8-Chlortheophyllin* (VII.). — Überschüssiges Chlor, am besten in POCl₃-Lsg. bei 160° angewandt, erzeugt ein Tetra-chlorkaffein, welches die Formel VIII. besitzen dürfte, da es sich durch längeres Kochen mit Essigsäure in HCl, Formaldehyd u. *8-Chlorxanthin* (IX.) spalten läßt.



Bei der *Darst. des 3¹,8-Dichlorkaffeins* (*3-Chloromethyl-8-chlorparaxanthins*; IV.) erhitzt man am besten 23 Tle. *8-Chlorkaffein* mit 30 Tln. PCl₅ und 100 Vol.-Tln. POCl₃ 10—11 Stdn. im Rohr auf 158—162°. Aus der rotbraunen Lsg. kristallisieren 10—15% unveränderter Chlorverb. wieder aus; das Filtrat von dieser hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum ein zähes Harz, das man in Chlf. l. und durch Schütteln mit W. vom Rest der Phosphorchloride befreit. Die Ausbeute an rohem Dichlorkaffein beträgt ca. 30% des Monochlorderivats. Meist warzenartig verwachsene Nadeln aus wenig w. Bzl. + 5 Vol. Ä.; F. 145—146° (korr.); ll. in k. Chlf., Bzl., Aceton, Essigester, w. Ä., A.; swl. in k. W.; gibt mit Chlorwasser die Murexidrk. — Die Nebenprodd. bestehen aus chlorreicheren Verb.; darunter befindet sich ein *Trichlorkaffein*, dessen geringe Menge jedoch die völlige Reinigung nicht zulieft. — Behandelt man das 8-Chlorkaffein mit freiem Chlor, und zwar anfangs bei etwa 200°, später bei 170°, so bildet sich ebenfalls 3¹,8-Dichlorkaffein, aber in geringerer Menge und in schwer zu reinigender Form. Am besten führt man dieses Prod. durch Kochen mit W. unter gleichzeitigem Einleiten von Dampf in *8-Chlorparaxanthin* (V.) über, welches man über das in k. W. wl., gut kristallisierende Na-Salz reinigt. — *3¹-Methoxy-8-chlorkaffein*, C₉H₁₁O₃N₄Cl, wird durch 1/3-stdg. Kochen von IV. mit Methylalkohol gewonnen. Nadeln aus 5 Tln. h. Holzgeist, die bei 125° sintern und bei 130—131° (korr.) schm.; sl. in h. Bzl., etwas schwerer in h. A.; zwl. in Ä.; kristallisiert aus W. in Nadeln oder sehr dünnen u. schmalen Platten; liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit der 10-fachen Menge rauchender HCl auf 100° glatt *8-Chlorparaxanthin* vom F. 294° (korr.).

7¹,8-Dichlorkaffeïn (VI.) entsteht zu 70% der Theorie durch 7-stdg. Erhitzen von 23 g Chlorkaffeïn mit 9 g Chlor, gel. in 100 ccm POCl₃ (oder Nitrobenzol) auf 100°. Nadelchen aus Methylalkohol (16 ccm pro g); F. 150,5—152,5° (korr.); sll. in Eg.; l. in 8 Tln. h. A., bezw. 70 Tln. sd. W.; ll. in Bzl., swl. in PAe.; ist gegen Methylalkohol weit beständiger als das Isomere IV. bezw. wird von ihm erst nach mehrstdg. Erhitzen auf 100° angegriffen, und zwar in 8-Chlortheophyllin (VII.) umgewandelt. Bequemer gewinnt man letztere Verb. durch 4-stdg. Kochen von (rohem) 7¹,8-Dichlorkaffeïn mit 10 Tln. W. unter Einleiten von Dampf; die Ausbeute an klar in Ammoniak l. Prod., das von HJ zu Theophyllin reduziert wird (E. FISCHER, L. ACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 3139; C. 96. I. 423), beträgt etwa 80% der Theorie. — Leitet man Chlor über in dünnen Schichten erhitztes 8-Chlorkaffeïn, so beginnt die Einw. oberhalb 60°; zwischen 100° und 145° entstehen reichliche Mengen 7¹,8-Dichlorverb., bei 150—160° bildet sich gleichzeitig schon ziemlich viel 3¹,8-Dichlorderivat, und oberhalb 170° herrscht letzteres vor; daneben sind dann aber auch chlorreichere Stoffe nachweisbar. — Durch 1-stdg. Kochen mit N-Äthylatlg. geht die Verb. VI. zu 90% der Theorie in 7¹,8-Diäthoxykaffeïn, C₁₂H₁₈O₄N₄, über. Nadeln aus Ä. oder W., die bei 122—123° sintern und bei 125 bis 126° (korr.) schm.; 1 g löst sich in ca. 70 ccm w. Ä., 10 ccm h. A., 90 ccm sd., bezw. 1250 ccm W. von 23°; sll. in k. Bzl., Eg.; wl. in k. verd. NaOH, zll. in h., verd. HCl. — 1¹,3¹,7¹,8-Tetrachlorkaffeïn (VIII.) ist das Hauptprod. der 11—12-stdg. Einw. einer Lsg. von 13,4 g Chlor in 110 ccm POCl₃ auf 20 g 7¹,8-Dichlorkaffeïn bei 160—162°; löst man das Rohprod. aus ca. 40 Tln. w. Ä. um, so scheiden sich 14—15 g der reinen Verb. als bei 129—130,5° (korr.) schm. Kristallpulver (u. Mk. meist tafelartige Formen) ab; sll. in Aceton, Eg.; ll. in Bzl.; zll. in A.; 1 g löst sich in ca. 10 ccm h. Methylalkohol, bezw. in 100 ccm W.; unl. in verd. Alkali. — Bei 1/2-stdg. Kochen mit NaOCH₃-Lsg. erfolgt B. von 1¹,3¹,7¹,8-Tetramethoxykaffeïn, C₁₂H₁₈O₈N₄, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus W., Methylalkohol und Ä. den F. 118—120° zeigt; sll. in Eg., etwas schwerer in h. A. (1 g in 5 ccm) u. Holzgeist, Chlf. oder Bzl.; zwl. in Ä.; l. in ca. 13 Tln. sd. W. — Das Tetrachlorkaffeïn spaltet schon beim Umlösen aus h. W. etwas HCl und CH₂O ab; zur vollständigen Überführung in 8-Chlorxanthin (IX.) wendet man jedoch (behufs Erhöhung der Löslichkeit) besser ein Gemisch von 2 Vol. Eg. + 1 Vol. W. an, mit welchem man 10 Stdn. kocht; dann engt man stark ein, vermischt mit ziemlich viel Eg. u. kocht zur Vollendung der Umsetzung unter Einleiten von Dampf noch 1 Stunde weiter. Die Ausbeute an Rohprod. erreicht dann 75% der theoretischen. Die über das NH₄-Salz gereinigte Verb. zeigte die von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2237; C. 97. II. 1006) angegebenen Eigenschaften und liefs sich durch Erwärmen mit konz. HJ + PH₃J in Xanthin überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 423—35. 10/2. [24/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

S. Kirpitschnikow, *Über schwarze Pigmente aus Anilin und seinen Homologen*. Vf. untersuchte die Oxydation von Anilin, o-, m-, p-Toluidin, Xylidin und Cumidin in salzsaurer Lsg. mittels eines Gemisches von Natriumchlorat und Ferrocyanalkium bei 60—70°. Er fand, dafs die erhaltenen Farbstoffe einen Eisengehalt haben, welcher nur durch eine gründliche Behandlung mit Salzsäure entfernt werden kann. In einer Tabelle stellt er die Farben der Fe-haltigen und Fe-freien Farbbasen und Farbsalze einander gegenüber. Die rote Farbe des Eisenoxys maskiert z. B. die grüne Farbe der Anilinschwartzbase, so dafs sie dunkelgrün, fast schwarz wird. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 41—44. 1/2.)

PRAGER.

R. von Walther, *Phenylcarbaminoethenyldiphenylamidin und dessen leichter Zerfall unter Abspaltung von Phenylisocyanat*. Bei dem Phenylcarbaminoethenyl-

diphenylamidin, einem sekundären Harnstoff, beobachtete Vf. eine auffallend leichte Abspaltbarkeit des Phenylisocyanatrestes, eine Tatsache, die Beachtung verdient, da die Phenylisocyanatrk. häufig zu Konstitutionsbest. dient. Allerdings wurde eine ähnliche Rk. bei anderen sekundären Harnstoffen, wie z. B. *Methylidiphenylharnstoff*, $C_6H_5(CH_3)NCONHC_6H_5$, und auch komplizierteren Derivaten wie dem *Methylketylphenylharnstoff*, $CH_3C:CHC_6H_4NCONHC_6H_5$, bisher nicht beobachtet.

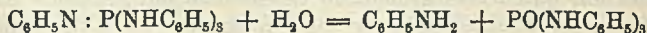
Phenylcarbamino-methenyldiphenylamidin, $C_6H_5N:CHN(C_6H_5)CONHC_6H_5$. B. Ein Gemisch gleicher Teile von Methenyldiphenylamidin und Phenylisocyanat wird im verschlossenen Gefäß etwa 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, die beim Abkühlen erstarrende M. mit wenig h. Bzl. aufgenommen u. mit Lg. unter Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab gefällt. Aus Lg. derbe, helle, prismatische Kristalle, $C_{20}H_{17}ON_3$, F. 104° , all. in den w. üblichen Solvenzien, ll. in sd. Lg. Durch den Eintritt des Phenylazomethinradikals nähert sich die Verb. in ihren physikalischen Eigenschaften (F. u. Löslichkeit) den aliphatisch alkylierten aromatischen Harnstoffen, eine Körperklasse, die, wohl wie kaum eine andere, den Einfluß der Substituenten auf die Konstanten erkennen läßt. Bei längerem Lagern zers. sich das Amidin in *Diphenylharnstoff*, durch sd. verd. A. zerfällt es zurück in das Amidin, $C_6H_5N:CHNHC_6H_5$, indem der Phenylisocyanatrest ohne Zweifel in das Phenylurethan übergeht. Nach Behandlung mit freiem Anilin hinterbleibt beim Auskochen mit Bzl. *Diphenylharnstoff*, und zwar wird, wie aus den Unterss. mit dem entsprechenden Chlorphenylderivat (s. u.) hervorgeht, der Phenylcarbamino-rest abgespalten, das Amidin ist dagegen der beständige Teil. — *p-Chlorphenylcarbamino-methenyldiphenylamidin*, $C_6H_5N:CHN(C_6H_5)COC_6H_4Cl$. Die über freier Flamme geschm. Mischung von *p-Chlorphenylisocyanat* u. Methenyldiphenylamidin wird auf dem Wasserbade noch $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, mit wenig h. Bzl. aufgenommen und mit Lg. gefällt. Nadelförmige Prismen (aus h. Lg.), F. $97-103^\circ$, ll. in k. Bzl. u. in h. Lg. Liefert mit Anilin den *Mono-p-chlordiphenylharnstoff*, F. $238-244^\circ$, der vergleichsweise aus *p-Chlorphenylisocyanat* u. Anilin dargestellt wurde. Mit *p-Chloranilin* bildet der Chlorphenylazomethindiphenylharnstoff den *Di-p-chlordiphenylharnstoff*, während das Phenylcarbamino-methenyldiphenylamidin mit *p-Chloranilin* wiederum den *Mono-p-chlordiphenylharnstoff* ergibt. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 108—12. 18/1. [Januar.] Dresden.)

ROTH-Breslau.

G. Oddo u. E. Puxeddu, *Reduktion der Oxyazoverbindungen zu Aminophenolen mittels Phenylhydrazins*. I. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 35. II. 598—603. — C. 1905. II. 1173.)

ROTH-Breslau.

P. Lemoult, *Neue organische Phosphorstickstoffbasen vom Typus (RNH)₃P:NR*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1903. II. 427; 1904. I. 1203.) Nachzutragen ist folgendes. Chlorhydrat des *Trianilinophosphophenylimids*, $C_{24}H_{23}N_4P \cdot HCl$, F. 275° unscharf, swl. in A. und Phenol, wl. in sd. Eg. Sulfat, $(C_{24}H_{23}N_4P)_2 \cdot H_2SO_4$, F. $312-313^\circ$ unscharf. Die freie Base ist unl. in W., l. in A., in alkoh. Lsg. jedoch sehr empfindlich gegen W., welches eine Zers. in Anilin und Orthophosphorsäureanilid:



hervorruft. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 47—60. 5/2. Lille. Chemisches Inst.)

DÜSTERBEHN.

P. Lemoult, *Über die Nichtexistenz der Verbindung (C₆H₅N)₃P:NHC₆H₅ und über die Arylaminderivate der Orthophosphorsäure*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 66—71. 5/2. — C. 1904. II. 647.)

DÜSTERBEHN.

H. J. Taverne, *Die Monosulfobenzoesäuren und ihre mit starker Salpetersäure erhaltenen Nitroderivate*. *o-Sulfobenzoesäure*, $C_7H_6O_5S = C_6H_4(SO_3H)(COOH)$. Aus wss. Lsg. als Hydrat mit $3H_2O$, F. 70° , ll. in W. und A., unl. in Ä. und Bzl., CS_2 und PAe., nicht hygroskopisch, vielmehr mit einer Neigung zur Verwitterung, verliert beim Erhitzen besonders im Vakuum leicht sein Kristallwasser. Beim Erhitzen des Hydrats über 125° sublimiert, wenn man das sich abscheidende W. entfernt, die wasserfreie S., F. 141° . Die wss. S. ist hygroskopisch und etwas l. in wss. Ä. Bei nicht zu hoher Temperatur gebildet, ist die S. rein weiß, beim Erhitzen über 110° färbt sie sich. Sie reagiert mit Kongopapier. — *m-Sulfobenzoesäure*, $C_7H_6O_5S$. B. durch Erhitzen des *m*-Sulfaminobenzoesäureäthylesters mit dem zweifachen Gewicht 90% ig. H_2SO_4 bis zur völligen Lsg. Zu der in W. gegossenen Lsg. gibt man $BaCO_3$ und erhitzt wieder. Ist die dadurch hervorgerufene NH_3 -Entw. beendet, filtriert man und zers. das gebildete neutrale Ba-Salz mit HCl. Das swl. saure Ba-Salz scheidet sich beim Verdampfen der Lsg. ab, wird mehrfach umkristallisiert und mit der berechneten Menge H_2SO_4 weiter zers. Die freie S. kristallisiert aus der eingeengten Lsg. aus. Völlig wasserfrei F. 141° , mit $2H_2O$ F. 98° . Die wasserfreie S. ist sehr hygroskopisch und verflüssigt sich an der Luft, während andererseits eine konz. wss. Lsg. an der Luft Kristalle abscheidet, die im Exsikkator über konz. H_2SO_4 alles W. verlieren. Das Hydrat ist sl. in W. und A., unl. in Bzl., Chlf., PAe., die wasserfreie S. ll. in Ä. Eine konz. Lsg. der S. hält $BaSO_4$ in Lsg.; Pb läßt sich aus ihr mit H_2S nicht vollständig fällen. — *p-Sulfobenzoesäure*. B. aus 25 g *p*-Sulfaminobenzoesäure durch Erhitzen mit 45 g konz. H_2SO_4 und 5 g W. bis zur Lsg. Die noch w. Lsg. gießt man in W., erhitzt sie mit 80 g $BaCO_3$, filtriert das $BaSO_4$ mit der Hauptmasse der H_2SO_4 ab und macht mit Barytwasser alkalisch. Nach weiterem Erhitzen bis zur Beendigung der NH_3 -Entw. setzt man einen Überschufs konz. HCl zu, der die Abscheidung des sauren *p-sulfobenzoesauren* Ba hervorruft. Aus der Lsg. des gereinigten und in weißen Nadeln erhaltenen Salzes gewinnt man die freie Säure durch Zusatz der berechneten Menge H_2SO_4 als Hydrat mit $3H_2O$ in kleinen, weißen, sich fett anfühlenden Nadeln, F. 94° , die im Vakuum über konz. H_2SO_4 ihr Kristallwasser verlieren und bei $259-260^\circ$ schm. Das Hydrat ist nicht hygroskopisch, zerfällt vielmehr an der Luft, ist ll. in W. und A., die wasserfreie S. ist ll. in Ä.

Nitrierung der Monosulfobenzoesäuren. 1 g der S. löst man in 5–6 g HNO_3 und entfernt den Überschufs HNO_3 im Vakuum über KOH bei 50° . Um zu bestimmen, wo die einzige Nitrogruppe eingetreten ist, sucht Vf. die Sulfogruppe nach BARBAGLIA und KEKULÉ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 876; C. 72. 820) mittels PCl_5 durch Cl zu ersetzen. Vorvers. werden mit den Sulfobenzoesäuren selbst und 2 ihrer schon bekannten Mononitroverb. gemacht. 2 g der wasserfreien S. werden mit etwas mehr als 3 Molekülen (7 g) PCl_5 im Ölbad 2 Stunden auf 165 bis 170° erhitzt, das Reaktionsprod. in W. gegossen und bis zur Lsg. erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich je nach dem Ausgangskörper die bei 139° schm. Kristalle der *o-Chlorbenzoesäure* und die bei 153° schm. der *m-Chlorbenzoesäure* ab. Die bei 235° schm. *p-Chlorbenzoesäure* ist unl. in W.; deshalb muß man für sie das Reaktionsprod. mit KOH behandeln und die so erhaltene Lsg. wieder ansäuern. Aus den Verss. folgt, daß die SO_3H -Gruppe ohne Platzwechsel durch Cl ersetzt wird, und daß nur ein Cl in das Molekül eintritt.

m-Nitro-p-sulfobenzoesäure wurde nach HART [Amer. Chem. J. 1. (1879) 343] aus *p*-sulfobenzoesaurem Ba mit F. $125-126^\circ$ statt $130-131^\circ$ erhalten. Auch war die S. mit 2 Molekülen Kristallwasser entgegen den Angaben HARTs ll. in W. und A. 2 g des Säurehydrats, mit 8,5 g PCl_5 während 3 Stunden auf $180-200^\circ$ erhitzt, lieferten, mit KOH zersetzt, dann wieder mit HCl behandelt, bei der Wasserdampfdest. völlig weisse, N_2 - und S-freie, bei 201° schm. *m-p-Dichlorbenzoesäure* und

hinterließen im Destillationskolben *m-Nitro-p-chlorbenzoesäure*, F. 178—179°. — *p-Nitro-o-sulfobenzoesäure* wurde aus *p-Nitrotoluol* über *p-Nitro-o-toluolsulfosäure* dargestellt. Hellgelbe, in W. und A. ll., an feuchter Luft zerfließliche Kristalle mit 2 Mol. W. F. 76°, wasserfrei F. 147°. Beim Erhitzen von 6 g S. mit 25 g PCl_5 auf 170°, Dest. des Prod. im Vakuum und Kochen mit W. erhielt Vf. Kristalle der *o-Chlor-p-nitrobenzoesäure*, F. 138°.

Die *Nitrierung der o-Sulfobenzoesäure* erfolgt unter Wärmeentw. Aus der anfangs sirupösen, dann im Vakuum über H_2SO_4 porzellanartig werdenden M. gewinnt Vf. durch Neutralisieren der wss. Lsg. mit Barytwasser ein Salz $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)$ ($\text{COO}-$)(SO_3-)Ba + 3 H_2O , das über die freie S. in das aus w. wss. Lsg. kristallisierende *saure K-Salz* $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NSK} + \text{H}_2\text{O}$ überführbar ist. Die *freie Säure* ist hygroskopisch, sl. in W. und A., swl. in Ä., unl. in Bzl., PAe. und Chlf., schm. bei 105° und verliert bei 100° 12,76% W. Die ebenfalls hygroskopische, wasserfreie S. schm. bei 153°. Einstündige Behandlung mit PCl_5 bei 180° führt zu der bei 165° schm. *2-Chlor-5-nitrobenzoesäure*, womit die S. als *2-Sulfo-5-nitrobenzoesäure* erkannt ist.

Die *Nitrierung der m-Sulfobenzoesäure* mit 6 Teilen HNO_3 auf 1 Teil S. führte zu einem sehr wenig einheitlichen kristallinen Gemisch, das in W. u. A. ll., sonst unl. war. Das immer noch unreine Hauptprod. aus mehreren Kristallisationen, zwischen Filtrierpapier getrocknet, stimmte angenähert auf $\text{C}_7\text{H}_5\text{SNO}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$ und schmolz bei 96°. Über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet, war es wasserfrei, sehr hygroskopisch und schmolz bei 159,5°. Das *Ba-Salz* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CO}_2-)(\text{SO}_3-) \text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$ ist weiß, zl. in W. und kristallisiert in filzigen Nadeln. Sein Kristallwasser verliert es erst bei 200° vollständig. Aus der Überführbarkeit der S. in die bei 165° schm. *2,3-Dichlorbenzoesäure* schließt Vf., daß sich ihre Nitrogruppe zwischen der Carboxyl- und der Sulfogruppe befindet. — Die *Nitrierung der p-Sulfobenzoesäure* führt zu einer bei 125—126° schm. Kristallmasse. Die Analyse stimmt auf die Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{SNO}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$. Beim Neutralisieren der Lsg. mit Baryt entsteht das nur wl., in gelben Nadeln kristallisierende *neutrale Bariumsals* mit 4 W., $\text{C}_7\text{H}_5\text{SNO}_7\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, das bei 100° 3 H_2O , bei 200° alles W. verliert. Die S. stimmt überein mit der oben aus *p-sulfobenzoesäurem* Ba erhaltenen *m-Nitro-p-sulfobenzoesäure* und liefert mit PCl_5 die bei 179° schm. *3-Nitro-4-chlorbenzoesäure*. Da aber dabei auch noch *3,4-Dichlorbenzoesäure* vom F. 201° entsteht, so ist die Ggw. einer zweiten S. im Nitrierungsprod. nicht ausgeschlossen.

Vf. macht noch darauf aufmerksam, daß man auch S-haltige Substanzen mit CuO verbrennen kann, wenn man zwischen dem körnigen CuO u. der reduzierten Cu -Spirale eine nur sehr mäsig erwärmte CuO -Spirale schaltet u. die Verbrennung langsam leitet, und schließt mit einer allgemeinen Betrachtung der von ihm gewonnenen Resultate: die Einführung einer zweiten NO_2 -Gruppe scheint nicht möglich zu sein. Bei der *o-Sulfobenzoesäure* geht die NO_2 -Gruppe in Stellung 5 zur COOH -Gruppe, bei der *m-Sulfobenzoesäure* in *o*-Stellung zur COOH - und SO_2H -Gruppe, bei der *p-Sulfobenzoesäure* in *m*-Stellung zur COOH -, in *o*-Stellung zur SO_2H -Gruppe. Ein Vergleich zwischen der Wrkg. der SO_2H -Gruppe und des Cl -Radikals auf die eintretende NO_2 -Gruppe läßt keine Schlüsse zu. Merkwürdig ist, daß bei der Nitrierung der *m-Sulfobenzoesäure* sich nicht symm. 1,3,5-Nitrosulfobenzoesäure bildet, obwohl doch beide Gruppen, COOH und SO_2H , für sich allein die NO_2 -Gruppe in *m*-Stellung richten. Eine nahe Beziehung zeigen die FF. der wasserfreien *o*-, *m*- und *p-Sulfobenzoesäuren* 141°, 141°, 259—260° zu den FF. der entsprechenden *Mono-chlorbenzoesäuren* 140°, 156°, 236,5°, der *Mononitrobenzoesäuren* 148°, 141°, 240° und der *Monobrom- u. Monojodbenzoesäuren*. Die nitrierten Sulfobenzoesäuren zeigen eine gewisse Analogie zu den nitrierten Chlorbenzoesäuren, 2-Cl-5- NO_2 -Benzoesäure (F. 165°), schm. niedriger als 4-Cl-3- NO_2 -Benzoe-

säure (F. 181,5°), wie 2-SO₃H-5-NO₂-Benzoessäure (F. 153°) niedriger als 4-SO₃H-3-NO₂-Benzoessäure (F. 159°). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 50—75. Nov. 1905. Leiden.) LEIMBACH.

A. Werner, *Pseudophenole und ihre Derivate*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der hauptsächlichsten Ergebnisse von Forschungen auf dem Gebiete der Pseudophenole. (Chem. Ztschr. 5. 1—5. 5/1., 26—30. 20/1. u. 51—55. 5/2. Zürich.) Woy.

Löslichkeit der Pikrinsäure. Bei 15° löst sich 1 Tl. Pikrinsäure in 18,53 Tln. Ä., der bei 15° mit W. gesättigt ist und in 71,4 Tln. W., das bei 15° mit Ä. gesättigt ist; es ist merkwürdig, daß die Löslichkeit der Pikrinsäure in Ä. durch die geringe Menge W., die dieser zu lösen vermag, so bedeutend steigt, während im anderen Falle die Löslichkeit nicht so stark beeinflusst wird. (Apoth.-Ztg. 21. 74. 27/1.) BLOCH.

H. Vermeulen, *Über die Struktur der Dinitranisole*. α -Dinitranisol, C₆H₃(OCH₃)₂(NO₂)₂1,2,4. B. beim allmählichen Vereinigen von 3,5 g KOH in wenig W. mit einer w. Lsg. von 10,1 g Dinitrochlorbenzol in CH₃OH. Umkristallisieren aus A. — β -Dinitranisol, C₆H₃(OCH₃)₂(NO₂)₂1,2,6. Prod. der Nitrierung von o-Nitranisol. — γ -Dinitranisol, C₆H₃(OCH₃)₂(NO₂)₂1,3,6. δ = 1,3,4- und ϵ = 1,2,3-Dinitranisol. B. dieser 3 Verb. 1. durch Nitrierung von m-Nitrophenol nach M. HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 434; C. 1903. I. 509) und Methylierung der gebildeten δ - und ϵ -Dinitrophenole durch Erwärmen in $\frac{5}{1}$ -n. wss. NaOH-Lsg. mit dem berechneten Dimethylsulfat, des γ -Dinitrophenols, das nach dieser Methode verbarzt, durch Erhitzen des K-Salzes mit 2—3 Mol. Dimethylsulfat auf dem Wasserbade. Das bei der Nitrierung entstehende Harz hat Vf. leicht entfernt, indem er die zur Trockne gedampften Mutterlaugen mit Bzl. aufnahm u. die Lsg. auf dem Wasserbade mit PAe. versetzte. — 2. Durch Methylierung von m-Nitrophenol mittels Dimethylsulfat und Nitrierung des bei 38° schm. m-Nitranisols nach M. HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 22. 271; C. 1903. II. 198), wobei aber in erster Linie das δ -Isomere entsteht. — δ -Dinitranisol, C₆H₃(OCH₃)₂(NO₂)₂1,3,5. B. aus einer w. Lsg. von 106 g Trinitrobenzol in 700 ccm CH₃OH und 12—13 g Na in 300 ccm CH₃OH. Ausbeute 85 g. — *Reduktion der Dinitranisole* durch Ammoniumsulfhydrat, indem man 19,8 g des Anisols in 120 ccm w. A. löst, rasch abkühlt, 20 ccm starkes Ammoniak zügig u. unter Kühlung mit Eisw. H₂S einleitet, bis die zur Reduktion einer NO₂-Gruppe notwendige Menge Gas absorbiert ist. Aus der Lsg., die man an der freien Luft verdunsten läßt, scheiden sich Kristalle ab, die in sd. A. aufgenommen und schließl. noch durch Auflösen in sd. HCl und Fällen mit NH₃ weiter gereinigt werden. Aus α -Dinitranisol entstand *Methoxy-nitranilin*, C₇H₅O₃N₂ = C₆H₃(OCH₃)(NH₂)(NO₂)₂1,2,4, wie aus seiner Überführbarkeit in p-Nitranisol hervorging. Ausbeute 48% des Ausgangskörpers. Rote Nadeln, F. 118°, D^{15,0} 1,2068, sll. in Aceton, ll. in Eg., Äthylacetat, A. und sd. Bzl., wl. in W., fast unl. in Lg. Seine *Acetylverb.* C₉H₁₀O₄N₂ bildet sich leicht, wenn man es im Mörser mit wenig Eg. und einem kleinen Überschuss von Essigsäureanhydrid verreibt. Hellgelbe Nadeln, F. 174—175°, wl. in Bzl. und W., unl. in Lg. Aus γ -Dinitranisol entstanden bei der Reduktion hellgelbe, bei 139—140° schm. Nadelchen, *Methoxy-nitranilin*, C₇H₅O₃N₂ = C₆H₃(OCH₃)(NH₂)(NO₂)₂1,2,5, D^{15,0} 1,2112, dessen *Acetylverb.* C₉H₁₀O₄N₂ bei 153—154° schm. und mit einem Nitrierungsprod. des o-Acetanisids identifiziert werden konnte. Es kristallisiert aus Äthylacetat in hellgelben Hexaedern, ist l. in Bzl. u. sd. A., unl. in Lg. Das *o-Anisidin*, dessen nitrierte Acetylverb. zum Vergleich diente, wurde in einer Ausbeute von 7 g aus 15,3 g o-Nitr-

anisol gewonnen, wenn man dieses mit 75 ccm HCl (D. 1,19) und 32 ccm W. versetzt und 39 g gepulvertes Zinn in kleinen Portionen zugab. Acetyliert wurde es in einer Mischung von Eg. und 66% Essigsäureanhydrid. — Bei der Reduktion von *o*-Dinitranisol erhielt man ein bei 120° schm. *Methoxynitranilin*, $C_7H_5O_2N_2 = C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(NO_2)_{1,3,5}$, D¹⁸⁰. 1,2034, l. in A. und Bzl., weniger l. in W., unl. in Lg., dessen weifsgefärbte *Acetylverb.* bei 200° schm., l. in A. u. Äthylacetat ist, weniger l. in Bzl., fast unl. in W. und Lg.

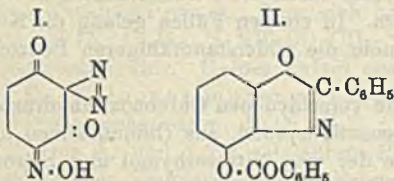
Na-Methylat wirkt auf die Dinitranisole sehr verschieden, wenn man 2 g der Nitroverb. mit 1 Mol. NaOCH₃ in methylalkoh. Lsg. etwa 1 Stde. kochen läßt. *α*- u. *o*-Dinitranisol geben harzige Prodd., *β*-Dinitranisol wird zu *β*-Dinitrophenol verseift, *γ*- und *δ*-Dinitranisol liefern in quantitativer Ausbeute ein *Dimethoxynitrobenzol-1,3,4*, $C_8H_5O_4N$, aus A. farbl. Nadeln, F. 76—77°, D¹⁸². 1,1880, l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. u. Lg., *ε*-Dinitranisol liefert mit 70% Ausbeute ein bei 64—65° schm. *Dimethoxynitrobenzol-1,2,3*, $C_8H_5O_4N$, D¹⁸². 1,1408, aus A. beinahe farblose Nadelchen, l. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, wl. in Lg., unl. in W.

Dimethoxynitrobenzol-1,2,3. B. durch Methylierung des flüchtigen *Nitrobenz-katechins*, das durch eintägiges Stehenlassen einer Lsg. von 10 g Brenzkatechin in 500 ccm Ä. und 4 ccm HNO₃ (D. 1,5) gewonnen wird. Nach Verdampfen des Ä. behandelt man den schwarzen Rückstand mit sd. PAe., in dem sich das flüchtige Nitrobenz-katechin löst, während das Hauptprod., das Nitro-4-benz-katechin, unl. ist. Man findet in der Lsg. 2 g der bei 86° schm. gelben Nadeln des flüchtigen Nitrobenz-katechins. — *Dimethoxynitrobenzol-1,2,4* (4-Nitroveratrol). Darst. ausgehend von *Veratrol*, das man durch Erwärmen von 11 g Brenzkatechin mit 25 g Dimethylsulfat unter allmählichem Zusatz von 50—55 ccm ⁵/₁-n. wss. NaOH mit fast theoretischer Ausbeute in grossen, farblosen Prismen, E. 21,3° gewinnt u. mit HNO₃ (D. 1,2) in Eg.-Lsg. nitriert. Gelbe Nadeln, F. 96°, D¹⁸². 1,1894, l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wl. in Lg., unl. in W. Wenn TIEMANN und MATSMOTO, MOUREU u. a. als 4-Nitroveratrol ein bei 99° schm. Nitrierungsprod. beschreiben, so haben sie wahrscheinlich ein Gemisch von 4-Nitroveratrol, F. 96°, mit einem Dinitroveratrol in Händen gehabt, das Vf. in filzigen Nadeln mit F. 102° als Nitrierungsprod. sowohl des Veratrols als auch des 4-Nitroveratrols aufgefunden hat. — *Dimethoxynitrobenzol-1,3,2*. B. bei der Methylierung des 2-Nitroresorcins (F. 85°). Aus A. lange, farblose Nadeln, F. 130°, D¹⁸². 1,1520, l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. u. Lg. — *Dimethoxynitrobenzol-1,3,5*. B. durch Methylierung des *Methoxy-3-nitro-5-phenols*, das man in gelben, bei 141 bis 142° schm. Kristallen gewinnt, wenn man eine in Eisw. abgekühlte Lsg. von 5 g s. Methoxynitranilin in 25 ccm H₂SO₄ und 50 ccm W. mit einer konz. Lsg. von 2,5 g NaNO₂ versetzt, die Diazolsg. in 500 ccm W. gibt und 1 Stde. kochen läßt, w. filtriert u. abkühlt. Die Dimethoxyverb. kristallisiert aus Äthylacetat in langen, hellgelben Nadeln, F. 89°, D¹⁸². 1,1690, l. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, unl. in W. und Lg. — *Dimethoxynitrobenzol-1,4,2*. B. quantitativ bei der Mischung von 10 g Hydrochinondimethyläther in 40 ccm Eg. mit 40 ccm HNO₃ (D. 1,2). Aus verd. Essigsäure gelbe Nadeln, F. 72—73°, D¹⁸². 1,1667, l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. und Lg. Den verwendeten *Hydrochinondimethyläther* hat Vf. dargestellt, indem er 11 g Hydrochinon mit 20 ccm Dimethylsulfat erhitzte und unter starkem Bewegen 40 ccm ⁵/₁-n. NaOH zusetzte. Bei der Dest. im Vakuum erhält man den bei 56° schm. Äther völlig weifs mit angenehmem Geruch. — Die Mononitroverb. des *Resorcindimethyläthers* konnte nicht erhalten werden; der Äther selbst ist eine farblose Fl. von schwachem Geruch, der auch bei —65° noch nicht kristallisierte. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 12—31. [Okt. 1905.] Groningue. Lab. de l'Univ.)

Hugo Kauffmann u. Erwin de Pay, *Derivate des flüchtigen Nitroresorcins*.

Die Reduktion dieser Verb., in welcher das 2-Nitroresorcin, $C_6H_3(OH)_2 \cdot (NO_2)$, vorliegt (bezüglich der Darst. und Konstitution vgl. Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 725; C. 1901. I. 1004), gelingt am besten durch allmähliches Eintragen in bis auf 85°, d. h. bis auf den F. des Ausgangsmaterials, erhitzte konz. HCl (8 Mol.) unter gleichzeitigem Zugeben von Zinn (1½ Mol.). Die nach kurzem Erwärmen farblose Fl. kann nach dem Verdünnen mit viel W. mittels H_2S entzint u. dann im H_2S -Strom eingeengt werden; bequemer ist es aber, sie unverdünnt mit HCl zu sättigen und das sich hierbei ausscheidende Gemisch von Chlorhydrat und Zinndoppelsalz aus konz. HCl umzulösen, wobei man salzsaures 2-Aminoresorcin, $(HO)_2C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$, in gut ausgebildeten Kristallen gewinnt. Die Base ist ein kräftiges Reduktionsmittel, das ammoniakal. Ag-Lsg. und FEHLINGSche Fl. leicht reduziert; unter gewissen Bedingungen ist sie auch als *photographischer Entwickler* brauchbar. Letztere Eigenschaft befindet sich mit dem ANDRESEN-LUMIÈRESchen Satz im Einklang, nach welchem hierzu speziell solche Körper befähigt sind, deren Aminogruppe zwischen zwei Hydroxylen steht. — Die Diazotierung des Aminoresorcins erfordert 2 Mol. salpetriger S. und liefert eine Verb. $C_6H_3O_3N_3$, in welcher das Nitrosodiazonhydrid (I.), vorliegen dürfte. Schwach graugrünliche Kristalle aus Aceton; fängt bei 176° an, sich zu zers. und explodiert bei 195°; in Alkalien mit roter Farbe unzers. l. — Die Frage, ob die angegebene Formel I., nach welcher die Verb. zugleich o- u. p-chinoid ist, völlig zutrifft, lassen Vff. noch offen, da man von einer so konstituierten Substanz vielleicht eine intensivere Eigenfärbung zu erwarten hätte.

Das Dibenzoyl-2-nitroresorcine, $NO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot COC_6H_5)_2$, haben v. PECHMANN und OBERMÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 667; C. 1901. I. 940) in Sodalsg. dargestellt; besser ist es, die Nitroverb. in 8 Mol. 10%ig. NaOH zu lösen u. mit 5 Mol. Benzoylchlorid ½ Stunde zu schütteln. Gelbliche Nadelchen aus A.; F. 140°; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. — Bei der Reduktion tritt — ähnlich wie beim o-Nitrophenolbenzoat (BÖTTCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1933) — *Wanderung einer Benzoylgruppe*



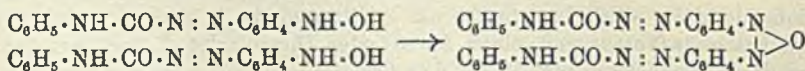
ein: Fügt man Fe-Pulver zur Eg.-Lsg. des Nitroprod., verd. mit W. und behandelt mit Alkali, so geht nur ein Teil des Nd. in Lsg. Aus dem Filtrat fallen SS. das 2-Benzoylaminoresorcine, $(HO)_2C_6H_3(NH \cdot COC_6H_5)$; Blättchen aus verd. A.; F. 187°;

kuppelt mit Diazoniumsalzen. — Das Alkaliunl. besteht aus μ -Phenyl-o-benzoyloxybenzoxazol (II.); Blättchen aus PAC.; F. 140°. — Das N-Benzoylderivat wird von N_2O_5 leicht in das 2-Nitrosobenzoylaminoresorcine, $(HO)_2C_6H_3 \cdot N(NO) \cdot COC_6H_5$, umgewandelt; rote Nadeln aus Toluol; F. 208°; in Alkalien unzers. l. — Mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lsg. liefert das 2-Nitroresorcine je nach der vorhandenen Menge Diazosalz vorwiegend einen Mono- oder Disazofarbstoff, von welchen der erstere durch Herauslösen mit W. aus dem Gemisch entfernt werden kann. Benzolazo-2-nitroresorcine, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot NO_2$. Dunkelrote, fast schwarze Nadelchen aus Eg.; F. 171°; Lsg. in Alkali orangefarbt. — Disbenzolazo-2-nitroresorcine, $(C_6H_5 \cdot N : N) \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot NO_2$. Tief dunkelrote Nadelchen aus Eg.; zers. sich bei 260°; schwächer basisch als der Monoazofarbstoff; in verd. Alkalien mit violettstichig roter Farbe l.; das Na-Salz wird von W. hydrolysiert. — Ein *spektroskopischer Vergleich der Benzolazoresorcine- u. -2-nitroresorcinefarbstoffe* in konz. H_2SO_4 u. Aceton zeigt, daß alle diese Lsgg. das violette Ende des Spektrums auslöschten; bei 20 cm langer Schicht reicht die Absorption bei den Nitroverb. weiter in das Gelb hinein als bei den anderen, und zwar ist der Unterschied in der Acetonlsg. der Monoazofarbstoffe am größten (72 $\mu\mu$). während er in der H_2SO_4 -Lsg. der Dis-

azofarbstoffe fast völlig verschwindet. — Ganz allgemein machen sich derartige konstitutive Einflüsse in Aceton viel leichter bemerkbar als in konz. H_2SO_4 . — Der Eintritt der Nitrogruppe in den Resorcinrest ruft nur eine mäßige Vertiefung der Nuance hervor. — In alkoh.-saurer Lsg. erhält man aus 2-Nitroresorcin u. Benzoldiazoniumchlorid eine Verb. $C_{12}H_9O_4N_3$, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist; hellrote Nadeln aus Eg.; F. 175—176°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 323—28. 10/2. [13/1.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) STELZNER.

W. Borsche, *Über die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazo-verbindungen. (Dritte Abhandlung.) Über Chinonoximhydrazone.* (Vergl. LIEBIGS Ann. 340. 85; C. 1905. II. 321.) Chinonoximhydrazone sind bisher so gut wie gar nicht bekannt. Dieselben sind von Interesse im Zusammenhang mit den Chinonhydrazonen, sowie wegen ihrer möglichen Identität mit den ebenfalls noch nicht dargestellten Azoderivaten des β -Phenylhydroxylamins. In der Tat haben die Beobachtungen des Verfassers eine derartige Tautomerie ergeben. Da chinoid konstituierte Monokondensationsprodukte aus Chinonen und primären Hydrazinen nicht bekannt sind, mußte die Einwirkung von Hydrazinen auf Chinonoxime als Darstellungsmethode gewählt werden. Nach den bisherigen Beobachtungen liegen hier die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei den Chinonen selbst. Durch alkylierte Hydrazine $H_2N \cdot NHR$ und $H_2N \cdot NR_2$ werden beide Körperklassen nur reduziert, durch acylierte Hydrazine $H_2N \cdot NH \cdot COR$ und $H_2N \cdot NR \cdot COR$ dagegen glatt in Hydrazone übergeführt. In der Tat lassen sich die meisten Chinonoxime mit Semicarbazid, Aminoguanidin u. anderen Säurehydraziden zu Oximhydrazonen vereinigen. Am reaktionsfähigsten erwiesen sich das *Phenylcarbaminsäuredehydrat* und *Hippursäurehydrazid*. *as-Benzoylhydrazin* und *as-Benzoylphenylhydrazin* dagegen reagierten nur mit Nitrosophenol und Nitroso-m-kresol, nicht mit Nitroso-o-kresol, Nitrosothymol und α -Nitroso- α -naphtol. Wahrscheinlich wird bei den letztgenannten Chinonoximen der Reaktionsverlauf durch die o-Substituenten so verlangsamt, daß andere Veränderungen eintreten. In einigen Fällen gelang die Kondensation, wenn statt der freien Nitrosophenole die widerstandsfähigeren Benzoate mit dem Hydrazinsalz erhitzt wurden.

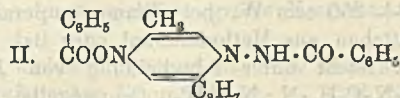
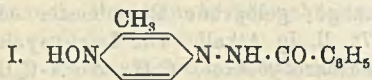
In ihrem chemischen Verhalten weisen die verschiedenen Chinonoximhydrazone ziemlich große Unterschiede auf. Die Kondensationsprodd. aus Chinonoximen und Phenylcarbaminsäurehydrazid, mit Ausnahme der vom Nitrosothymol und Nitrosocarvakrol abstammenden Verbb., lösen sich leicht in Alkali, und diese Lsgg. oxydieren sich leicht schon an der Luft unter Abscheidung alkalilöslicher Substanzen, die als die der Azohydroxylaminform der Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazone entsprechenden Azoxyverbb. aufzufassen sind, u. aus 2 Mol. des Ausgangsmaterials durch Austritt von H_2 und H_2O entstehen:



Die Hoffnung, aus dem *Chinonoximbenzoylphenylhydrazon* durch Abspaltung der Benzoylgruppe Chinonoximphenylhydrazon gewinnen zu können, erwies sich als trügerisch. Mit verd. SS. entstanden Harze, mit Alkali dagegen *Dibenzolazo-azoxybenzol*.

Experimenteller Teil. (In Gemeinschaft mit H. Köhl.) A. Chinonoximbenzoylhydrazone. *Chinonoximbenzoylhydrazon*, $HON : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus 6 g Benzochinonoxim in 150 ccm A., 600 ccm W. und 10 g Benzoylhydrazinchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Bräunlichgelbe Blättchen aus verd. A. F. 209—210° unter Zers., l. in A., Eg. und Alkali, wl. in Bzl., Chlf., unl. in Ä. Sehr widerstandsfähig gegen Alkali, bei gleichzeitiger Ggw. von Oxydations-

mitteln wird es zers. Reagiert nicht mit Hydroxylaminchlorhydrat. Mit HCl entsteht Benzoesäure und p-Aminophenol, mit H_2SO_4 Benzoesäure und Phenol. — *Benzoylbenzochinonoximbenzoylhydraton*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{ON} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Benzoylbenzochinonoxim und Benzoylhydrazinchlorhydrat in verd. A. Gelbes Kristallpulver. F. 196—198° unter Zers.; unl. in Bzl., swl. in A., ll. in alkoh. Alkali und Eg. Entsteht auch durch Benzoylierung aus der vorstehenden Verb. — *Toluchinonoxim-2-benzoylhydraton-5* (I). Aus Nitroso-m-kresol und Benzoylhydrazinchlorhydrat in W. Gelblichbraunes Kristallpulver aus A. Zers. sich bei 200—202°. — *Benzoylthymochinonoxim-2-benzoylhydraton-5* (II). Aus



Benzoylthymochinonoxim und Benzoylhydrazinchlorhydrat in A. beim Erhitzen. Gelblichweiße Nadelchen aus A. F. 236°. — *Benzoyl- α -naphtochinonoximbenzoylhydraton*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{ON} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Benzoyl- α -naphtochinonoxim und Benzoylhydrazinchlorhydrat. Gelbe Nadeln; unl. in sd. A., swl. in sd. Eg. Zers. sich bei 207—208°.

B. Chinonoximhippurylhydrazone. *Chinonoximhippurylhydraton*, $\text{HON} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Chinonoxim in verd. A. und Hippurylhydrazinchlorhydrat. Gelblichweißes Kristallpulver aus A. F. 219° unter Zers. — *Toluchinonoxim-3-hippurylhydraton-6*, $\text{HON} : (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Analog aus Nitroso-o-kresol. Bräunliches Pulver aus A. Zers. sich bei 209°. — *Toluchinonoxim-2-hippurylhydraton-5*, $\text{HON} : (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Analog aus Nitroso-m-kresol beim Kochen. Bräunliche Schuppen. F. 212° unter Zers. — *Thymochinonoxim-2-hippurylhydraton-5*, $\text{HON} : (\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Analog aus Thymochinonoxim-2 beim Kochen. Feine, gelbe Nadelchen aus A. Zers. sich bei 240°. — *α -Naphtochinonoximhippurylhydraton*, $\text{HON} : \text{C}_{10}\text{H}_7 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus α -Naphtochinonoxim bei Zimmertemperatur. Gelbes Pulver aus A. F. ca. 260°.

C. Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazone. *Chinonoximphenylcarbaminsäurehydraton*, $\text{HON} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus 5 g Chinonoxim in 75 ccm A. und 7,5 g salzsaurem Phenylcarbaminsäurehydrazid in 40 g W. bei gewöhnlicher Temperatur. Gelblichweiße Nadelchen aus A. Verpufft bei 217°, swl. in sd. A., l. in Alkali mit rotbrauner Farbe, ll. in Eg. Beide Lsgg. sind leicht zersetzlich. — *Benzoylchinonoximphenylcarbaminsäurehydraton*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{ON} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Durch Benzoylierung des vorstehenden Hydrazons in Pyridin, oder aus Benzoylchinonoxim und Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat. Gelbe Nadeln, unl. in allen Lösungsmitteln. — *Azoxybenzol-4,4'-disazoformanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Bildet sich beim Stehen

alkal. Lsgg. des Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazons (s. Einleitung); schneller beim Durchleiten von Luft oder bei Zusatz von H_2O_2 . Orangerote Nadeln aus Eg. F. 229—230° unter Zers. — *Toluchinonoxim-3-phenylcarbaminsäurehydraton-6*, $\text{HON} : (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Nitroso-o-kresol und Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat in verd. A. auf dem Wasserbad. Braunes Kristallpulver, swl. in sd. A. Zers. sich bei ca. 225°. — *Toluchinonoxim-2-phenylcarbaminsäurehydraton-5*, $\text{HON} : (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Analog aus Nitroso-m-kresol. Gelbes Pulver aus A. Verpufft bei 228—229°. — *Thymochinonoxim-2-phenylcarbaminsäurehydraton-5*, $\text{HON} : (\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Analog aus Nitrosothymol bei längerem Kochen. Gelbe Nadelchen aus Lg. F. 234°, unl. in

verd. Alkali. — *Thymochinonoxim-3 phenylcarbaminsäurehydrazon-6*, $\text{HON} : (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Analog aus Nitrosocarvakrol. Gelbe Nadelchen aus Eg. F. 204—205°, unl. in verd. Alkali. — α -*Naphtochinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon*, $\text{HON} : \text{C}_{10}\text{H}_8 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus α -Naphtochinonoxim. Gelbe Kriställchen aus A. F. 242°; ll. in verd. Alkali. Die Lsg. wird an der Luft oder durch H_2O_2 nicht oxydiert.

D. Chinonoximbenzoylphenylhydrazone. *Chinonoximbenzoylphenylhydrazon*, $\text{HON} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus 5 g as-Benzoylphenylhydrazinchlorhydrat in 50 ccm A. + 500 ccm W. mit einer Lsg. von 2,5 g Chinonoxim in 25 ccm A. + 250 ccm W. bei Zimmertemperatur. Lange, gelbgrüne Rhomboeder oder Blättchen aus Methylalkohol oder Bzl. F. 177°, ll. in Alkali. Die Lsg. oxydiert sich leicht unter Abscheidung von *Dibenzolazoazoxybenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Orangegelbe Nadeln aus Eg. F. 218°. Dieselbe Verb.

entsteht auch aus p-Nitrozobenzol durch Kochen mit Natriummethylatlsg. Chinonoximbenzoylphenylhydrazon liefert bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub Benzanilid und p-Phenylendiamin. Chinonoximbenzoylphenylhydrazon gibt beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in A. *Chinondioxim*, mit Eg. und HNO_3 beim Kochen *p-Nitrozobenzol*. — *Benzoylchinonoximbenzoylphenylhydrazon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COON} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Benzoylchinonoxim und as-Benzoylphenylhydrazinchlorhydrat in A. beim Kochen. Orangerote Blättchen aus A. F. 187—188°. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. KOH ebenfalls Dibenzolazoazoxybenzol (s. oben). Beim Kochen mit Eg. und HNO_3 verharzt es völlig. — *Benzoyltoluchinonoxim-2-benzoylphenylhydrazon-5*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{ON} : (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Benzoyltoluchinonoxim-2 analog. Es entstehen zwei verschiedene Verbb. die wahrscheinlich Raumisomere des Hydrazons darstellen. Rote Nadeln vom F. 190°, ll. in sd. A. und Blättchen (aus Chlf.) vom F. 202°, wl. in sd. A. — *2,2'-Dimethyl-4,4'-dibenzolazoazoxybenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} - \text{N} \cdot (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Aus vorstehendem Hydrazon beim Erwärmen mit alkoh. KOH. Braune Nadeln aus Eg. F. 158°. — *Benzoylthymochinonoxim-2-benzoylphenylhydrazon-5*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COON} : (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_7) : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus äquimolekularen Mengen Benzoylnitrosothymol u. as-Benzoylphenylhydrazinchlorhydrat in A. beim Kochen. Orangegelbe Blättchen aus A. F. 183°. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. KOH *2,2'-Dimethyl-5,5'-diisopropyl-4,4'-dibenzolazoazoxybenzol*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N}(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_7)]_2\text{O}$. Dunkelrote Nadeln aus Eg. F. 147°. (LIEBIGs Ann. 343. 176—207. 20/12. [22/10.] 1905. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

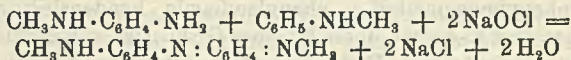
POSTNER.

R. Gnehm u. W. Schröter, Beiträge zur Kenntnis der Indamine und Thiazine.

Als Fortsetzung von GNEHM u. BOTS (J. f. pr. Chem. [2] 69 161; C. 1904. I. 1267) und GNEHM u. WEBER (J. f. pr. Chem. [2] 69. 223; C. 1904. I. 1268) bereiteten die Vf. zum Zweck des Studiums der Sulfinfarbstoffdarst. weitere Leukoverbb. von Indaminen u. Indophenolen unter Anwendung von Nitroverbb. sekundärer Amine. Versuche zur Synthese von Schwefelfarbstoffen aus Thiazinderivaten blieben ohne Erfolg.

Über symmetrisch dialkylierte Diaminodiphenyl- und -ditolylamine. Monomethyl- und Monoäthylanilin, Monomethyl- u. Monoäthyl-o-toluidin liefern die gesuchten Leukoderivate am besten über die entsprechende Indamine. Man lagert die auf dem üblichen Wege dargestellten Nitrosamine mit HCl um, was bei Methyl- u. Äthylphenylnitrosamin am besten mit 2 Tln. alkoh. HCl (vgl. FISCHER, HEPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2991), bei Methyl- u. Äthyl-o-tolylnitrosamin mit

konz. wss. HCl erfolgt, reduziert die Chlorhydrate der Nitrosobasen mit Zn-Staub und HCl und oxydiert die erhaltenen p-Diamine mit entsprechenden Komponenten zu Indaminen, die mit H₂S Diphenylaminderivate geben. Das Gelingen der Indaminbildung ist bedingt durch Reinheit der Komponenten, weshalb man das Diamin erst isoliert und rektifiziert, durch Anwendung der durch die Gleichung:

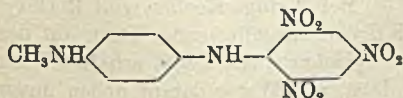


geforderten Mengen der Komponenten und des Oxydationsmittels in völlig gelöstem Zustande (Monamin in überschüssigem Eg.), durch nicht zu große Konzentration und tiefe Temperatur.

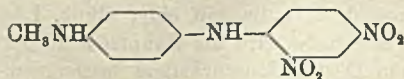
p-Aminomonomethyl-*o*-toluidin, farbloses, dickes Öl, erstarrt bei -20° noch nicht, Kp. $276-276,5^\circ$; oxydiert sich an der Luft unter Braunfärbung. — $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, feine, weisse, beständige Nadeln (aus verd. A.). — *Symm. Dimethyl p-diaminodiphenylamin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3 = \text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}(\text{CH}_3)$; farblose, glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Lg.-PAe.), F. 115° (korr.); ll. in Chlf. u. Aceton, weniger in Ä., A., Bzl., Toluol u. h. Lg., unl. in k. PAe.; oxydiert sich feucht rasch an der Luft u. wird gelblich bis braunblau. — $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\cdot 2\text{HCl}$; bräunlich schillernde Blättchen (aus A.-Lg.), F. $225-227^\circ$ (korr.) nach vorherigem Aufschäumen. — *Acetylderivat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$; glänzende, weisse Blättchen (aus A.-W.), F. 245° (korr.); unl. in W., zll. in A. und Methylalkohol, Eg. und Essigester. — *Symm. Diäthyl-p-diaminodiphenylamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$, gleicht in seinen Eigenschaften der Methylverb., hat aber bessere Löslichkeit. — $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\cdot 2\text{HCl}$; Kristalle (aus A.-Lg.), ähnlich der Methylverb.; F. $217-218^\circ$ (korr.). — *Acetylderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, gleicht der Methylverb.; F. 207° (korr.). — Die entsprechenden Ditolylaminderivate sind wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nicht färbbar, ebensowenig ihre Chlorhydrate, Acetate u. Oxalate; dagegen glückte die Darst. der Jodhydrate u. Benzoylderivate. Bei diesen Basen, besonders beim Äthylderivat, besteht zum Unterschied von den Diphenylaminbasen die Tendenz zur B. dreisäuriger Salze. — Das Dijodhydrat des *symm. Dimethyl-p-diaminoditolyamins*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\cdot 2\text{HJ}$, entsteht neben dem Trijodhydrat durch Oxydation von Monomethyl-p-amino-*o*-toluidin u. Monomethyl-*o*-toluidin mit NaOCl, Reduktion des entstandenen Indamins mit SnCl_2 , Entzinnung mit H_2S , Konzentration und Zusatz von KJ; fast weisse Nadeln (aus A.-Lg.), F. 242° . — *Benzoylderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, weisses, klebriges Pulver (aus verd. A.), erweicht bei ca. 60° , schm. über 90° vollständig; ll. in Methylalkohol, A., Essigester, Aceton, Pyridin, weniger in Chlf., unl. in k. W. — Das Trijodhydrat des *symm. Diäthyl-p-diaminoditolyamins*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_3\cdot 3\text{HJ}$, entsteht analog wie das Dijodhydrat der Methylverb.; glänzende, orangegelbe Blättchen mit $2\text{H}_2\text{O}$, F. $120-122^\circ$ (korr.); swl. in HJ-haltigem W., dissociert in reinem W. und oxydiert sich unter Grünfärbung. — *Benzoylverb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_3(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, hat dieselben Eigenschaften wie die entspr. Methylverbindung.

Monomethyl-p-phenylendiamin vereinigt sich in alkoh. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Pikrylchlorid u. 1,2,4-Chlordinitrobenzol unter HCl-Austritt; mit *o*- u. *p*-Mononitrobenzol erfolgt auch unter Druck keine Kondensation. — *Trinitrophenylmonomethyl-p-phenylendiamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_5 = (\text{I.})$; dunkelbraunrote, metall-

I.



III.

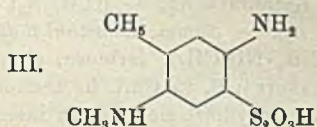


glänzende Blättchen, F. 183° (korr.); sl. in Aceton, Chlf., Amylalkohol, Eg., Nitro-

bzl., ll. in Bzl. und Toluol, wl. in A., Lg., PAe., unl. in W. — *Dinitrophenylmonomethyl-p-phenyldiamin*, $C_{13}H_{12}O_4N_4$ = (II.), ist in A. leichter l. als das Trinitroderivat, dem es im Aussehen und Verhalten gleicht. F. 153° (korr.).

Symm. Diäthyl-p-p'-diaminodiphenylamin gibt mit Chlorschwefel in Bzl. einen graugrünen, nicht umkristallisierbaren Nd., wahrscheinlich ein labiles Additionsprod. Trinitrophenylmonomethyl-p-phenyldiamin kondensiert sich mit Chlorschwefel bei Ggw. von K-Acetat unter B. eines Gemisches verschiedenartiger Verb. b.

Über Thiazinderivate. Da im Immedialreinblau der Komplex des Methylenviolett enthalten ist, versuchten die Vff. die Darst. eines amidierten Thiazins, in das sich vielleicht durch Diazotieren u. Behandeln mit Xanthogenaten, Thiocarbonaten oder Cupronatriumthiosulfat Schwefel einführen ließe. — *Monomethyltoluylendiaminthiosulfosäure*-(1,2,4,5), $C_{16}H_{20}N_4S$ = (III.), entsteht aus Monomethyl-p-amino-



toluidinsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, $Na_2S_2O_3$, Essigsäure u. $K_2Cr_2O_7$; schwach grüne Kriställchen, F. 212 bis 213° . Die Oxydation dieser Thiosulfosäure mit m-Aminophenol durch Hypochloridlg. führt jedoch zu keiner Indophenyl- oder Indaminthiosulfosäure, sondern vielleicht direkt zu einem Thiazin. —

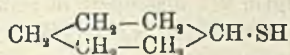
Durch Reduktion des als Mononitroverb. des Methylenblaus aufgefaßten *Methylengrüns* mit Zn-Staub in verd. Essigsäure und H_2S erhält man *Aminoleukomethylenblau*, $C_{16}H_{20}N_4S$; schwach grüngelbe Nadeln (aus sd. Lg.), F. $143-145^\circ$; ll. in Bzl.; oxydiert sich sehr leicht an der Luft. Die primäre Aminogruppe läßt sich durch Diazotierung nur qualitativ nachweisen. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 1-20. 22/12. 208. 10/2. [Oktober.] 1905. Zürich. Polytechnikum.)

BLOCH.

J. Bishop Tingle, *Die Darstellung von Benzonitril*. Von E. J. Hoffman und W. A. Syme ausgeführte Unterss. der bisher vorgeschlagenen Methoden zur Darst. von *Benzonitril* haben ergeben, daß die Ausbeuten bei der Darst. aus Benzamid u. P_2O_5 (HOFMAN und BUCKTON, LIEBIGS Ann. 100. 155) am größten sind (95% der Theorie). Am billigsten ist das Prod. bei Darst. aus Benzoesäure und Bleithiocyanat (KRÜSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1766), doch ist bei der letzteren Methode die längste Zeit (10 Stdn. für die Darst. von 100 g) erforderlich. Nach der ersteren Methode kann das gleiche Quantum in 1 Stunde erhalten werden. (Amer. Chem. J. 35. 87-88. Jan. JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

W. Borsche und W. Lange, *Über Hexahydrothiophenol [R-Hexylmerkaptan]*. Die Vff. haben das in ihrer früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2766; C. 1905. II. 1092) kurz erwähnte *Hexahydrothiophenol* (s. nebenst. Formel) eingehend untersucht. Man läßt das aus 10 g hexahydrobenzolsulfosaurem K und PCl_5 erhaltene, rohe Sulfochlorid, $C_6H_{11}\cdot SO_2Cl$, in eine auf dem



Wasserbade erwärmte Mischung von 20 g granuliertem Zn u. 40 g rauchender HCl eintropfen. Das mit Wasserdampf übertriebene Thiophenol (Ausbeute 40-50%) ist ein stark lichtbrechendes Öl von Merkaptangeruch, sd. bei $158-160^\circ$ und ist leichter als W. — $C_6H_{11}S \cdot HgCl$. Kristallinischer Nd., aus der alkoh. Lsg. des Merkaptans durch alkoh. $HgCl_2$ dargestellt, ist im H_2SO_4 -Bade unschmelzbar und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. — Bei 3-stdg. Kochen von R-Hexylbromid, $C_6H_{11}Br$, mit einer alkoh. Lsg. von KHS u. anschließender Dest. auf dem Wasserbade wird als Hauptreaktionsprod. das *Cyklohexen* (D. 0,809) erhalten. Aus dem Destillationsrückstand lassen sich durch Dest. mit Wasserdampf neben unverändertem Bromid nur geringe Menge Merkaptan isolieren. — Noch glatter als die Br-Verb. wird Jod-R-hexan durch alkoh. KHS in R-Hexen übergeführt; das Mer-

kaptan entsteht nur in sehr geringer Menge. — Auch aus dem widerstandsfähigeren Chlor-R-hexan werden nach dem gleichen Verf. keine nennenswerten Mengen Merkaptan gewonnen.

Bei mehrstündigem Kochen von 32,6 g R-Hexylbromid mit einer Lsg. von 32 g Kaliumxanthogenat in 200 ccm A., Abdest. des A. und unverändertem Bromid und nachfolgender Dest. mit Wasserdampf werden als Reaktionsprod. ein schweres, gelbes, flüchtiges Öl und eine nichtflüchtige, gelbe, kristallinische Verb. erhalten. Das flüchtige Öl ist das *R-Hexylxanthogenat* vom $K_{p. 18}$. 150—153°, $C_8H_{11}S \cdot CS \cdot OC_6H_5$, und gibt beim Einleiten von NH_3 in seine absol.-alkoh. Lsg. das R-Hexylmerkaptan in so geringer Ausbeute, daß dieses Verf. der Darst. aus dem Sulfochlorid kaum überlegen ist. — Durch Umkristallisieren der nicht flüchtigen Verb. aus A. wird der *Trithiokohlensäureädi-R-hexylester*, $CS(S \cdot C_6H_{11})_2$ (vgl. dazu BIILMANN, LIEBIGS Ann. **339**. 355; C. 1905. II. 25), in gelben, bei 75—76° schm. Nadeln erhalten; er ist unl. in W., ll. in h. A. und Ä. — Er wird auch bei eintägigem Kochen einer Lsg. von 10 g Kaliumsulfocarbonat in 40 ccm 75%ig. A. mit 16,3 g R-Hexylbromid u. Umkristallisieren des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteils des Reaktionsprod. erhalten. — Das Na-Merkaptid, aus 4 g R-Hexylsulfhydrat, 0,8 g Na und 15 ccm absol. A. erhalten, gibt bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen seiner alkoh. Lsg. mit CH_3J auf dem Wasserbade das *Methyl-R-hexylsulfid*, $C_8H_{11} \cdot S \cdot CH_3$; leichtbewegliches Öl von höchst widerwärtigem Geruch, K_p . 179—180°. — Durch Erwärmen von 2,4 g Methyl-R-hexylsulfid, 3 g CH_3J und 5 ccm W. auf dem Wasserbade und Einengen der Lsg. wird das *Jodid*, durch Zers. seiner wss. Lsg. mit Ag_2O u. Einengen der Lsg. das *Dimethyl-R-hexylsulfoniumhydroxyd*, $C_8H_{11} \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$, in sehr hygroskopischen, bei ca. 80° schm. Kristallen gewonnen. — Chlorid. Sehr zerfließliche Kristalle, F. ca. 90°. — $C_8H_{17}SJ$. Hygroskopische Spießse, F. 102°, sl. in Methylalkohol und A., wl. in Ä. — $(C_8H_{17}SCI)_3PtCl_4$. Rote Nadelchen aus h. W., F. 136°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 392—97. 10/2. [22/1.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

P. A. A. F. Eyken, *Über die Anwesenheit von Guajol in einem geruchreichen Holz aus la Nouvelle Guinée*. Das unter dem Namen Kajoe garoe aus la Nouvelle Guinée bei Macassar in den Handel gebrachte Holz, das wahrscheinlich von einer Koniferenart stammt, liefert bei der Wasserdampfdest. ein größtenteils zu einer kristallinen M. erstarrendes Öl von sehr angenehmem Geruch. Die Kristalle, durch Abpressen zwischen Papier vom Öl befreit, aus A. glänzende Prismen oft von 1,5—2 cm Länge schm. bei 93°, enthalten 81,08% C und 11,71% H, ihr Mol.-Gew. liegt zwischen 206 und 227, ihre alkoh. Lsg. ist linksdrehend: $[\alpha]^{17} = -30^\circ$, der K_p . liegt bei 289°, und auch das sonstige Verhalten lassen es mit Guajol, $C_{16}H_{16}O$, dem kristallinen Prod. aus Guajakholz identisch erscheinen. In den ersten Destillationsprod. eines mehrere Jahre aufbewahrten Öles konnte Vf. Ameisen- u. Essigsäure nachweisen, aus den höher sd. Teilen trennte er eine Fraktion mit K_p . 180 und eine mit K_p . 210—215° und $[\alpha]_D = +7,5^\circ$. Ein frisch destilliertes Öl von grünlicher Farbe und angenehmem Geruch war sehr dickflüssig, zeigte saure Rk., war rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{17} = +10^\circ$, und erstarrte leicht zu einer Kristallmasse, aus der dieselben Guajolkristalle in derselben Weise wie aus dem älteren Öl gewonnen wurden. Die Dest. bei 17 mm lieferte 4 Fraktionen, deren niederst sd. bei 160 bis 165° übergang und nach kurzer Zeit fest wurde, die Fraktion 165—175° erstarrte nach einigen Tagen, Fraktionen 175—180° und 180—190° blieben fl. Alle Fraktionen waren aber noch rechtsdrehend, woraus hervorgeht, daß sich die Gewinnung des Guajols aus dem Öl durch Dest. nicht empfiehlt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 40—43. Utrecht. Lab. de Chim. org. de l'Univ.) LEIMBACH.

P. A. A. F. Eyken, *Über das Öl aus dem Holz von Gonystylus Miquelianus, T. und B.* Das Holz von Gonystylus Miquelianus T. und B. steht unter den Hölzern, welche beim Verbrennen einen angenehmen Geruch verbreiten und bei den Malaien „Kajoe garoc“ genannt werden, an erster Stelle. Frisch gebauen riecht es nicht, sondern entwickelt den Geruch erst nach einiger Zeit. Das Prod. der Wasserdampfdest. erstarrt zu einer kristallinen M. mit F. 66–68° u. sd. bei 280 bis 290°. $[\alpha]_D = +35^\circ$. Nach der Behandlung der äth. Lsg. mit K_2CO_3 wurde der Rückstand destilliert u. in 2 Fraktionen mit $[\alpha]_D = +30^\circ$ u. $[\alpha]_D = +38,75^\circ$ aufgefangen. Unter dem Einfluss von sd. W. erlitt das Prod. eine Zers. Durch Umkristallisieren aus A. und Dest. im Vakuum wurden die bei 66–68° schm. Kristalle weiter gereinigt und als *Gonystylol*, $C_{15}H_{26}O$, mit Kp_{17} . 164–166°, F. 82°, Mol.-Gew. 228 bzw. 232 und mit $[\alpha]_D^{17} = +30^\circ$, also mit demselben Grad der Drehung, nur im umgekehrten Sinn als das Guajol bestimmt. Mit dem 2–3fachen seines Gewichts an Ameisensäure erhitzt, liefert es *Gonystylen*, $C_{15}H_{24}$, eine farblose, ziemlich bewegliche Fl., die bei der Abkühlung nicht fest wird, Kp_{17} . 137–139°. D^{17} . 0,9183. $[\alpha]_D^{17} = +40^\circ$, wobei Erwähnung verdient, daß $[\alpha]_D^{20}$ für Guajen, dem KW-stoff aus Guajol = -40° . Mol. Refr. 66,7 (ber. für $C_{15}H_{24}$ mit zwei doppelten Bindungen 66,15). Mit HCl und HBr in Ä. liefert Gonystylen einen sirupösen Rückstand, äth. Br-Lsg. entfärbt es. Die B. eines Alkohols nach der Methode von BERTRAM u. WALBAUM konnte nicht beobachtet werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 25. 44–47. Utrecht. Lab. de Chim. org. de l'Univ.) LEIMBACH.

Edgar Herbst, *Über die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Parakautschuk.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach älteren Angaben (SPILLER, J. Chem. Soc. London 18. 44; J. f. pr. Chem. [1] 94. 502; WEBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 783; C. 1900. I. 859) scheint Kautschuk durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert zu werden; er muß ein viel milderer Mittel zur Aufspaltung des Kautschukmoleküls sein, als Permanganat oder das von HARRIES benutzte Ozon. Obige Annahme findet durch die Verss. des Vfs. ihre Bestätigung. — Eine Lsg. von 6,0004 g nach HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1198; C. 1905. I. 1244) gereinigten Parakautschuk in 600 ccm Bzl. wurde 140 Stdn. unter Durchleiten eines trocknen Luftstromes und Ersatz des verdunstenden Bzl. gekocht, die Lsg. von dem in geringer Menge ausgeschiedenen, in organischen Lösungsmitteln fast unl. Harze getrennt und der nach dem Abdest. des Bzl. verbleibende sirupöse Rückstand mit PAe. ausgezogen, wobei der größte Teil in Lsg. ging. Die PAe.-Lsg. hinterließ beim Eindampfen eine sirupöse, rotbraune Verb. $C_{10}H_{16}O$ von aromatischem Geruch. Der in PAe. unl. Anteil wurde durch viermaliges Umfällen aus Bzl.-Lsg. mittels PAe. als amorphe, bläsiggelbe, zerreibliche M. von der Zus. $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten, die schwach aromatischen Geruch besaß. Durch Eindampfen der PAe.-haltigen Bzl.-Mutterlaugen und Trocknen des Rückstandes im Vakuum wurde diese Verb. mit wesentlich modifizierten physikalischen Eigenschaften als spröde, harte, glasglänzende, schellackähnliche M. gewonnen. Sie zeigte große Ähnlichkeit in der Zus. mit dem von SPILLER (l. c.) beschriebenen Oxydationsprod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 523–25. 10/2. [31/1.] Wien. Lab. der Österr.-Amerikan. Gummiabrik.) SCHMIDT.

Jules Schmidlin, *Chemische und thermochemische Untersuchungen über die Konstitution der Rosaniline.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1903. II. 375. 574. 724; 1904. II. 334. 444. 1126. 1224. 1309. 1572. 1653; 1905. I. 95. 96. 127.) Nachzutragen ist folgendes. *Rosanilintrichlorhydrat*, $(HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4)_2C : C_6H_4 : NH_2Cl$, durch Lösen des Monochlorhydrats in nicht zu konz. HCl u. Trocknen der sich abscheidenden Kristalle im Vakuum über KOH bis zum Verschwinden des HCl-Geruches, schwarze, schwach grünlich reflektierende Kristalle, beständig bei

gewöhnlicher Temperatur, fast unl. in konz. HCl. — *Rosatoluidintrichlorhydrat*, $(\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 : \text{NH}_2\text{Cl}$, gleicht dem vorhergehenden Salz, ist jedoch etwas leichter l. in konz. HCl, als dieses. — *Rosatritoluidintrichlorhydrat*, $(\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3)_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 : \text{NH}_2\text{Cl}$, durch Erhitzen des Trichlorhydrats des Tetraoxy-cyclohexanrosatritoluidins auf 50–60°, oder durch Sättigen einer Lsg. des Rosatritoluidincarbinols in wasserfreiem Ä. mit HCl-Gas, schwarze, außerordentlich hygroskopische Kristalle, sl. in konz. HCl. — *Hexamethylrosanilintrichlorhydrat*, $[\text{HCl} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, besser als Dichlorhydratchlormethylat bezeichnet, erhalten durch sehr langsame Einw. von HCl-Gas auf fein pulverisiertes, zuvor im Vakuum bei 130° getrocknetes Monochlorhydrat, bis das Prod. rot geworden ist u. Aufbewahren desselben im Vakuum bis zum Verschwinden des HCl-Geruches, violett-schwarzes Pulver, sl. in konz. HCl, zerfließt an feuchter Luft unter starker Entfärbung (B. des Tetraoxy-cyclohexanderivates). Das korrespondierende Tribromhydrat entfärbt sich an der Luft vollständig, ist also noch weniger beständig, als das Trichlorhydrat.

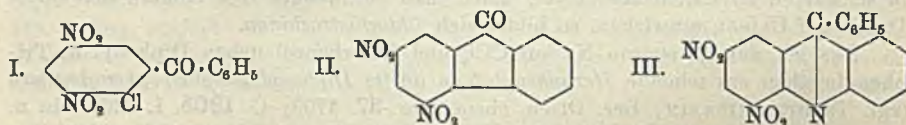
Chinon absorbiert in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur HCl (1 Mol. auf 2 Mol. Chinon) unter B. eines schwarzblauen Körpers, der sich aus Ä. in schwarzen Kristallen abscheidet. Läßt man verflüchtigte HCl längere Zeit unter Druck auf Chinon einwirken, so bildet sich *Chlorhydrochinon*.

Das bei der Einw. von Na auf CCl_4 und Chlorbenzol neben Diphenyl u. Triphenylmethan entstehende *Hexaphenyläthan* dürfte *Diphenylmethyltetraphenylmethan* (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4709; C. 1905. I. 366) sein u. sich gemäß der Gleichung: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{Cl} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bilden. (Ann. Chim. Phys. [8] 7. 195–279. Febr.) DÜSTERBEHN.

Fritz Ullmann und J. Broido, *Über Chlordinitrobenzophenon und dessen Umwandlung in Dinitrophenylakridinderivate*. Vor kurzem haben ULLMANN u. ERNST (S. 681) aus Chlornitrobenzophenon u. aromatischen Aminen Nitroarylamino-benzophenonderivate erhalten, die unter Wasserabspaltung in Phenylakridine übergehen. Analog dem Mononitrokörper verhält sich das *2-Chlor-3,5-dinitrobenzophenon*. Da sein Chloratom außerordentlich labil ist, verlaufen die Umsetzungen mit aromatischen Aminen rasch, bei niederer Temperatur und in fast quantitativer Ausbeute. — Das *2-Chlor-3,5-dinitrobenzophenon* (I.) entsteht beim Kochen von 5 g 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 235; C. 1901. II. 289; Gaz. chim. ital. 32. I. 526; C. 1902. I. 581) und 5,3 g PCl_5 mit 20 ccm Bzl., Eintragen von 5 g AlCl_3 in die erkaltete Lsg. und Zerlegung des Reaktionsprod. mit Eis; gelbe Nadeln aus Eg., F. 149°; unl. in W. und Lg., wl. in A., Eg., Bzl. u. Amylalkohol, reichlicher beim Erwärmen, ll. in sd. Chlf. — Beim Kochen einer Lsg. von 2 g des Ketons in 50–60 ccm A. mit einer konz. wss. Lsg. von 0,52 g NaOH wird das *2-Oxy-3,5-dinitrobenzophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$, erhalten. Gelbliche Nadelchen aus A., F. 116°; unl. in W., l. in Bzl., Ä. und Eg., sl. in Chlf., ll. in sd. A., wl. in sd. Lg. Die Lsgg. in konz. H_2SO_4 und in verd. NaOH sind gelb gefärbt. — Na-Salz. Orangegelbe, bitterschmeckende Nadelchen, zers. sich gegen 318°. — Die Lsg. von 2 g des Ketons in 15 ccm Bzl. gibt bei 24-std. Stehen mit 2,2 g einer 10%igen Na-Methylatlsg. das *2-Methoxy-3,5-dinitrobenzophenon*, $\text{C}_14\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$; Kristalle aus Methylalkohol, F. 83°; unl. in W., in der Siedehitze l. in Lg., Methylalkohol und A., ll. in Bzl., A. und Eg., sl. in Chlf. — Durch Einleiten von NH_3 in die sd. amylalkoh. Lsg. des Ketons erhält man das *2-Amino-3,5-dinitrobenzophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$. Gelbbraune Nadeln aus Amylalkohol oder Eg., F. 166°; unl. in W., wl. in Lg. und Ä.; in der Siedehitze wl. in A., besser in Chlf., Bzl. und Eg. mit gelbbrauner Farbe.

Durch Diazotieren von 2,5 g des Aminobenzophenons in 20 ccm konz. H_2SO_4

und 2,5 ccm W. mit einer Lsg. von 1,5 g NaNO_2 in 10 ccm konz. H_2SO_4 u. 2 ccm W. und Erwärmen der Diazolslg. auf 80–85° bildet sich das *2,4-Dinitrofluorenon* (II.); gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus sd. Eg., F. 197°; ll. in Bzl. u. Chlf., wl. in Eg., swl. in A. und Ä., l. in konz. H_2SO_4 . Die Lsgg. sind gelb gefärbt. — Das *2-Äthylamino-3,5-dinitrobenzophenon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$, aus einer alkoh. Äthylamin-lsg. und Chlordinitrobenzophenon in Bzl. dargestellt, kristallisiert aus A. in citronengelben, bei 104° schm. Blättchen, ist ll. in Bzl. und Chlf., wl. in A., Eg. u. Ä., reichlicher beim Erwärmen. — Durch Eintragen von 2 g Cu in die auf 150° erwärmte Lsg. von 2 g Chlordinitrobenzophenon in 2 ccm Nitrobenzol und Erhitzen des Gemisches auf 200° entsteht das *1,1'-Dibenzoyl-3,5,3',5'-tetranitrobiphenyl*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2]_2$, braune Kristalle aus Bzl.-Lg., F. 186°, ll. in Bzl., Chlf. u. sd. Eg., wl. in A. u. Ä. — Beim Erwärmen mit Anilin gibt das Keton das *2-Phenylamino-3,5-dinitrobenzophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; orangefrote, bei 206° schm. Nadeln; swl. in A., Ä. und Lg.; wl. in Bzl. und Eg.; ll. in sd. Chlf.; die Lsgg. sind orange-gelb gefärbt. — Bei 1-stünd. Erwärmen mit der zehnfachen Menge konz. H_2SO_4 geht das Diphenylaminderivat in *2,4-Dinitro-9-phenylakridin* (III.) über; citronengelbe, bei 240° schm. Nadelchen, unl. in W. und Lg., wl. in Ä.

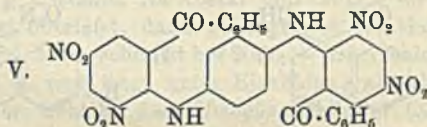
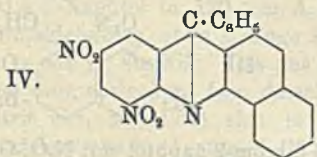


und A., ll. in sd. Chlf., Bzl. und Eg.; l. in konz. H_2SO_4 u. konz. HCl mit orange-gelber Farbe; aus den Lsgg. in konz. Säuren wird die Base durch W. in gelben Flocken gefällt. — Bei der Reduktion der Lsg. von 3 g der Dinitroverb. in 36 ccm konz. HCl mit 20 g SnCl_2 und 15 ccm HCl scheidet sich das *Chlorhydrat des Diaminophenylakridins* in gelbbraunen Kristallen aus. Diese werden in W. unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure gel.; aus der durch Verd. mit W. u. Kochen vom Zinn befreiten Lsg. wird durch KNO_3 das Nitrat gefällt. Das aus letzterem Salz durch Alkali erhaltene *2,4-Diamino-9-phenylakridin*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, kristallisiert aus Bzl.-Lsg. in orange-gelben bis braunen Kristallen vom F. 159°; ll. in sd. A. und k. Bzl. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz; wl. in Lg. Aus der roten Eg.-Lsg. werden durch NH_3 gelbbraune Flocken gefällt, deren orange-gelbe äth. Lsg. grün fluoresziert. Die gelb gefärbte und grün fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit W. unter Verschwinden der Fluoreszenz dunkler; die orange-gelbe Lsg. in konz. HCl färbt sich auf Zusatz von W. rötlich. — $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$. Braune Kristalle aus verd. Essigsäure, wl. in sd. W., ll. in sd. A., mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluoreszenz. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3(\text{COCH}_3)_2$. Gelbbraune Nadelchen, F. 232–233°, swl. in sd. A. und Ä., l. in Eg. mit orange-gelber Farbe; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün; die orange-gelbe Lsg. in konz. HCl wird durch W. nicht gefällt.

Bei einstünd. Kochen von 2 g Chlordinitrobenzophenon u. 2 g α -Naphthylamin in 70–80 ccm A. entsteht das *3,5-Dinitro-2- α -naphthylaminobenzophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$. Orangerote, bei 190° schm. Nadeln aus Eg.; wl. in Ä., Lg., Eg. und A., ll. in Chlf. und Bzl. — Das α -Naphthylaminderivat gibt bei einstünd. Erhitzen mit der 10-fachen Menge konz. H_2SO_4 auf 90–100° das *2',4'-Dinitro-9-phenyl-2,1-naphthalakridin* (IV.); gelbe Kristalle, aus Anilin durch A. gefällt; F. 315°, swl. in sd. A. und Ä., wl. in Eg., l. in sd. Bzl. und sd. Chlf.; aus der orangefroten Lsg. in konz. H_2SO_4 wird die Base durch W. flockig gefällt. — Das *3,5-Dinitro- β -naphthylaminobenzophenon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_3$, analog dem α -Derivat dargestellt, kristallisiert aus Eg. oder Amylalkohol in orangefroten, bei 208° schm. Nadelchen, ist unl.

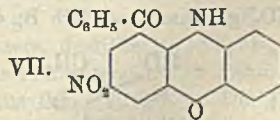
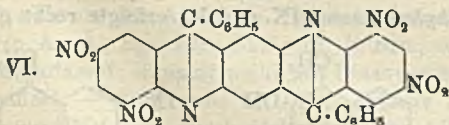
in Ä. und Lg., wl. in sd. A. und in Bzl., zl. in Eg. und Chlf. Die Lsgg. sind orange gefärbt. — Das *2',4'-Dinitro-9-phenyl-1,2-naphthakridin*, $C_{22}H_{13}O_4N_3$, entsprechend dem 2,1-Derivat dargestellt, bildet gelbe Kristalle vom F. 320° ; zwl. in sd. Eg., leichter in Bzl. und Chlf., swl. in A., Ä. und Lg.

Aus Chlordinitrobenzophenon und überschüssigem p-Phenylendiamin in sd., Amylalkoh. Lsg. wird das *3,5-Dinitro-2-p-aminoanilinobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, erhalten; braunviolette bis rotbraune Nadeln aus Toluol, F. 221° , swl. in Ä., Lg., A., ll. in sd. Toluol und Eg. mit gelbroter, braunstichiger Farbe. — Mit konz. H_2SO_4 gibt das Keton bei $90-100^\circ$ das *2,4-Dinitro-7-amino-9-phenylakridin*, $C_{18}H_9N(NO_2)_2(NH_2) \cdot C_6H_5$; rotviolette Nadelchen aus Anilin, F. oberhalb 360° , unl. in Ä., Lg. und A., wl. in sd. Toluol mit gelber Farbe; die rotviolette Lsg. in sd. Eg. und die gelbe in konz. H_2SO_4 trüben sich auf Zusatz von W. — Äquimolekulare Mengen von Chlordinitrobenzophenon u. p-Phenylendiamin geben in sd. Amylalkohol neben dem oben beschriebenen Kondensationsprod. das *3',5',3'',5''-Tetranitro-1',1''-dibenzoyldiphenyl-1,4-phenylendiamin* (V.), welches von



jenen durch seine Schwerlöslichkeit in sd. Toluol getrennt wird. Ziegelrote Blättchen aus Anilin, F. 318° , unl. in W., A., Ä. u. Chlf., swl. in Toluol, Eg., wl. in sd. Anilin; l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. — Beim Erhitzen der Tetranitroverb. mit konz. H_2SO_4 auf $95-100^\circ$ entsteht das *Tetranitrodiphenylchinakridin* (VI.); braunes Pulver, aus Anilin durch A. gefällt; schm. oberhalb 360° ; unl. in W., Ä. und Lg.; swl. in sd. A., reichlicher in sd. Toluol mit gelber Farbe; wl. in Eg., die rotgelbe Eg.-Lsg. trübt sich auf Zusatz von W.

Aus Chlordinitrobenzophenon und o-Aminophenol in sd., Amylalkoh. Lsg. entsteht das *3,5-Dinitro-2-o-oxyanilinobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot OH$; gelbe Blättchen aus Amylalkohol, F. 233° ; swl. in Bzl., Ä. und Chlf., wl. in sd. A., etwas leichter in Eg.; die Lsg. in NaOH ist rotbraun, die in konz. H_2SO_4 weinrot gefärbt. — Beim Erwärmen mit der zehnfachen Menge konz. H_2SO_4 geht das Oxybenzophenonderivat in *2,4-Dinitro-5-oxy-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{10}N(NO_2)_2 \cdot OH$, über; rotbraunes Pulver, F. 233° ; unl. in W., Ä. und Lg.; wl. in sd. A., ll. in sd. Eg. und sd. Toluol mit orangegelber Farbe; ll. in k. Chlf. Die Lsg. in NaOH ist rotbraun, die in konz. H_2SO_4 rot gefärbt; letztere trübt sich mit W. — Die sd., alkoh. Lsg. des Oxybenzophenonderivats gibt mit einem geringen Überschuß 10% ig. wss. NaOH das *3-Nitro-1-benzoylphenazoxin* (VII.). Rote Nadelchen, schm. nach

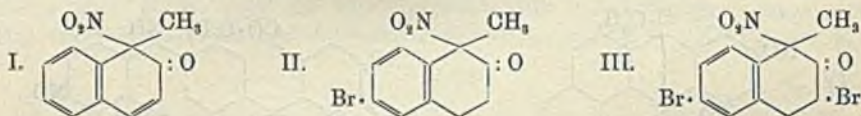


der Kristallisation aus Amylalkohol oder Toluol bei 217° ; unl. in W., in der Siedehitze wl. in A. und Ä., ll. in sd. Bzl. und Chlf., die Lsgg. sind orangefarben; aus der tiefblauen Lsg. in A. u. konz. NaOH wird es durch W. gefällt. Die bordeauxrote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen blau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 356-69. 10/2. [15/1.] Berlin. Techn.-chem. Inst. der Technischen Hochschule.)

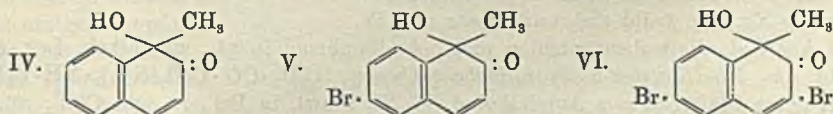
SCHMIDT.

K. Fries und E. Hübner, *Über 1-Methyl-2-naphtol und chinoide Abkömmlinge*

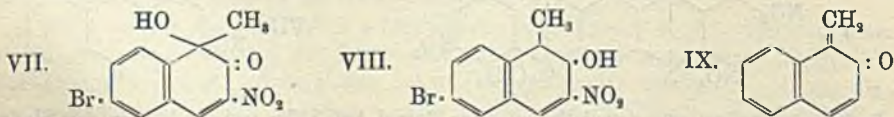
desselben. In ähnlicher Weise wie das Methylenbisphloroglucin (BOEHM, LIEBIGS Ann. 318. 253; 329. 269. 301; C. 1901. II. 1344; 1904. I. 794) läßt sich das *Di-2-naphtolmethan* mit Zinkstaub und Alkali spalten, wobei nach der Gleichung: $\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} + \text{H}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})$ 1-Methyl-2-naphtol entsteht, während *pp'-Diphenolmethan*, *asymm. pp'-Diphenoläthan* und *Di-asymm.-m-xylolmethan* von Zinkstaub in sd. alkal. Lsg. nicht verändert werden. — Das 1-Methyl-2-naphtol, ein niedrigeres Homologes des aus Santonin erhältlichen 1,4-Dimethyl-2-naphtols (CANNIZZARO, ANDREOCCI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma 1894. II. 359; WEDEKIND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1675; C. 98. II. 347) bildet, ähnlich wie β -Naphtol, charakteristisch riechende Äther, tauscht mit NH_3 das OH gegen NH_2 aus und läßt sich zu Phtalsäure oxydieren. Mit Diazoniumsalzen kuppelt es ebenso wenig wie das 1-Methyl-2-naphtylamin; eintretende Halogenatome werden in die 6- u. 2,6-Stellung dirigiert. — Von salpetriger S. wird das 1-Methyl-2-naphtol ebenso wie seine Bromderivate in *o-Chinitrole* und *o-Methylenchinone* verwandelt. Die Verb. I., II. und III. entstehen, wenn man äther. Lsgg. von



1-Methyl-, bzw. 1-Methyl-6-brom- und 1-Methyl-3,6 dibrom-2-naphtol mit N_2O_5 -Gas, bzw. $\text{NaNO}_2 + \text{Eg}$. behandelt. Im Gegensatz zu den bereits bekannten p-Chinitrolen sind diese ersten Vertreter der *o*-Reihe bemerkenswert beständig; sie lassen sich unzers. umkristallisieren, und das Dibromprod. wird sogar von sd. A. nur langsam angegriffen. Bei der Reduktion liefern sie die ursprünglichen Methyl-naphtole zurück. Beim Erhitzen über den F., sowie bei längerem Erwärmen mit Eg. spalten sie Stickoxyde ab und gehen in die *o-Chinole* IV., V. und VI. über.



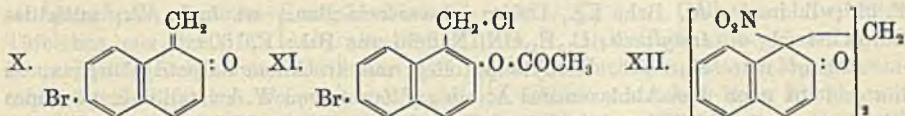
Diese neue Klasse von Verb. zeigt im wesentlichen das Verhalten der schon bekannten p-Chinole. Die Löslichkeit in Alkali ist gering, bei der Reduktion bilden sich die Körper I.—III. zurück. — Vers., die *o*-Chinitrole durch Kochen mit HNO_3 in die Chinole umzuwandeln, führten nur beim Monobromderivat (aber auch hier nicht glatt) zum Ziel; unter gleichzeitiger Nitrierung entstand das 3-Nitro-6-brom-1,2-methylnaphtochinol (VII.), das von SO_2 zu 3-Nitro-6-brom-1-methyl-2-naphtol (VIII.), von $\text{Zn} + \text{HCl}$ zu 3-Amino-6-brom-1-methyl-2-naphtol reduziert wurde. — Die Verb. VII. liefs sich auch durch Kochen von 6-Brom-1-methyl-2-naphtol mit HNO_3 gewinnen. — Die B. der *o*-Methylenchinone (IX. und X.) erfolgte recht glatt



beim Zufügen von NaNO_2 zu Eg.-Lsgg. des 1-Methyl-, bzw. 1-Methyl-6-brom-2-naphtols, u. zwar wahrscheinlich nach vorausgehender Entstehung des Chinitrols. — Wie die p-Verb. geben auch die *o*-Methylenchinole bei der Reduktion die zu Grunde liegenden Phenole; Erhitzen mit Alkoholen oder wss. Aceton führt zu alkalil. Verb., während man mit Acetanhydrid, Acetylchlorid und Eg. alkaliuml. Stoffe erhält. Die Umsetzung erfolgt viel langsamer und weniger glatt als in der

p-Reihe; nur aus X. konnte mit Acetylchlorid ein kristallisierbares Prod. (XI.) erzielt werden. — Die so leichte B. chinoider Derivate aus dem 1-Methyl-2-naphtol veranlaßte die Vff., das Verhalten des Di-2-naphtolmethans gegen salpetrige S. zu prüfen; bei dieser Rk. haben ABEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 3482; C. 93. I. 308), sowie MÖHLAU und STROHBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 805; C. 1900. I. 863) das 1-Nitroso-2-naphtol beobachtet; durch Mäsigung der Einw. konnte jedoch das chinoider Methylendichinitrol XII. gefaßt werden, aus welchem das Methylendichinon,

$C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} C_{10}H_6$, erhältlich zu sein scheint.



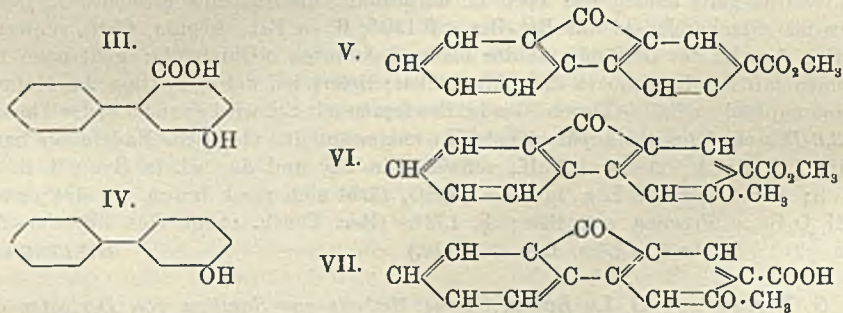
Das *Di-2-naphtolmethan* erhält man in fast theoretischer Ausbeute, wenn man 100 g 2-Naphtol in 120 ccm A. mit 20 g kristallin. Na-Acetat und 55 ccm 40%ig. Formaldehydsg. etwa 4 Tage sich selbst überläßt, dann absaugt und die Mutterlauge mit W. ausfällt. Das aus Eg. umgel. Prod. schmilzt bei 200°. — Überschiebt man eine essigsäure Lsg. desselben mit Ä. und trägt unter Eiskühlung allmählich Nitrit ein, so bildet sich in der äther. Schicht das *Methylendichinitrol* (XII.); Blättchen aus k. Aceton + W.; F. 115° unter Zers.; unl. in Alkali; ll. in Aceton, Chlf., schwerer in Ä.; wl. in h. A., Bzl., fast unl. in Bzn. — Das zu 50% der Theorie entstandene Prod. liefert beim mehrstdg. Kochen mit Eg. + Ä. eine rotbraune, in Alkali unl., leicht zers. Substanz, in welcher vermutlich das entsprechende Methylendichinon vorliegt; bei der Reduktion mit Zn + HCl erhält man das Dinaphtolmethan zurück. — Wird in eine 60° w. Lsg. des letzteren in Eg. oder A. trockenes HCl-Gas bis zur B. einer klaren, rotbraunen Lsg. eingeleitet, so fällt beim Erkalten eine braune, kristallin., doch sehr zers. *Verbindung* $C_{21}H_{16}O_2$ aus, die ein Zwischenprod. zwischen dem Dinaphtolmethan und dem *Dinaphtoxanthen*, $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} C_{10}H_6$ sein dürfte. Letzteres entsteht, wenn man die Acetonlsg. der braunen Verb. mit W. vermischt, den Nd. mit verd. Alkali auszieht und das Unlösliche aus Aceton umkristallisiert; F. 199°.

Kocht man 200 g Dinaphtolmethan, 200 g NaOH, 2 l W. und 250 g Zinkstaub 8 Stdn., so erfolgt Spaltung in ein sehr schwer trennbares Gemisch von β -Naphtol u. *1-Methyl-2-naphtol*; am besten behandelt man deshalb das erkaltete Rk.-Gemisch in der Kälte mit 56 ccm Formaldehydsg., um das Naphtol wieder in Dinaphtolmethan umzuwandeln, und wiederholt dann Reduktion und Umsetzung mit Formaldehyd noch einige Male. Schließlic wird das aus der alkal. Fl. durch HCl gefällte Gemisch von Dinaphtolmethan u. Methylnaphtol mit viel W. ausgekocht, wobei sich nur das homologe Naphtol l. Ausbeute 185 g. Nadeln aus W.; F. 110°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl., Chlf.; wl. in Bzn., sd. W.; unzers. destillierbar, flüchtig mit Wasserdampf; kuppelt nicht mit Diazoverbb.; wird von Salpetersäure zu *Phthalsäure* oxydiert. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{10}O_2$. Flache Prismen aus Bzn.; F. 66°. — Die Alkylierung läßt sich durch Behandeln der Alkalisalzlsgg. mit Alkyljodiden in A. bewirken: *Methyläther*, $C_{12}H_{10}O$. Blättchen aus Methylalkohol; F. 39°. — *Äthyläther*, $C_{13}H_{14}O$. Buntschillernde Blättchen aus A.; F. 50°. — Beide Äther haben einen charakteristischen, aber schwachen Geruch. — Die Bromierung des Methylnaphtols in k. Eg. führte je nach der Menge des angewandten Halogens zu einem Mono- oder zu einem Dibromderivat: *1-Methyl-6-brom-2-naphtol*, $C_{11}H_9OBr$. Nadeln aus Bzl.; F. 129°; ll. in Ä., Chlf., A., Eg., schwerer in Bzl.; wl. in Bzn.; die Oxydation mit HNO_3 ergibt *4-Bromphthalsäure*. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{11}O_2Br$. Nadeln aus Bzn.;

F. 88°. — *Äthyläther*, $C_{13}H_{18}OBr$. Flache Nadelchen aus A.; F. 66°. — *1-Methyl-3,6-dibrom-2-naphtol*, $C_{11}H_8OBr_2$. Nadeln aus wenig Bzl.; F. 180°, ll. in Ä., Aceton, Chlf.; l. in h. A.; swl. in Bzn., W.; wird aus der alkal. Lsg. durch viel W. gefällt; bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht ebenfalls 4-Bromphtalsäure; bildet im Gegensatz zum Monobromderivat kein Nitrochinol. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{10}O_2Br_2$, mit Acetanhydrid + konz. H_2SO_4 dargestellt; Nadeln aus Bzn.; F. 154°. — Erhitzt man das Methylnaphtol mit 4 Tln. Chlorcalciumammoniak 8 Stdn. auf ca. 270°, so bildet sich *1-Methyl-2-naphtylamin*, $C_{11}H_9 \cdot C_{10}H_7 \cdot NH_2$, welches man über das in konz. HCl wl. Chlorhydrat (Nadeln) reinigt. Die freie Base kristallisiert aus Bzn. in Nadeln; F. 51°; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., Chlf.; schwerer in Bzn.; wl. in h. W.; auch das Sulfat ist wl. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{15}ON$, Nadeln aus Bzl.; F. 180°.

Sättigt man eine äth. Methylnaphtolsg. mit trockenem Salpetrigsäuregas, so hinterbleibt nach dem Abblasen des Ä. ein auf Zusatz von W. kristallin. erstarrendes Öl, das aus *1,2-Methylnaphtochinitrol* (I.) besteht. Flache Nadeln aus w. Benzin; F. 60°; zerfällt, rasch erhitzt, bei 140° unter Entw. von Stickstoffoxyden; ll., aufer in Bzn.; wird von Zink + HCl zu Methylnaphtol reduziert; ist in Alkali unl. — Bei längerem Erwärmen mit Eg. + Ä. geht die Verb. in *1,2-Methylnaphtochinol* (IV.) über; schillernde Blättchen aus Bzn.; F. 89°; sl. in A., Eg., Bzl., Chlf.; ll. in h. W., Bzn.; bei der Reduktion entsteht Methylnaphtol; konz. H_2SO_4 l. unter Zers. mit blaugrüner Farbe. — *Acetylverb.* Derbe Prismen aus Bzn.; F. 130°. — Trägt man in eine Eg.-Lsg. des Methylnaphtols langsam Nitrit ein u. gießt nach 8-stdg. Stehen in viel W. ein, so fällt *1,2-Naphtomethylenchinon* (β -*Naphtochinon-1-methid*; vergl. SACHS, CRAVERI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3688; C. 1905. II. 1729) aus. Gelbe, meist warzenartig verwachsene Nadelchen aus Bzn.; F. 132°; ll. in Ä., Bzl.; etwas schwerer in Eg. und A.; unl. in Alkali; Lsg. in konz. H_2SO_4 grün, später braun; wird durch Reduktion mit Zink + HCl quantitativ in Methylnaphtol zurückverwandelt. — Versetzt man eine äth., mit Na-Nitrit vermischte Lsg. des Methylbromnaphtols unter Eiswasserkühlung mit Eg., so bilden sich innerhalb 36 Stunden etwa 52% der Theorie an *6-Brom-1,2-methylnaphtochinitrol* (II.); derbe, flache, sternförmig gruppierte Nadeln aus Bzl.-Bzn., die unter beginnender Zers. bei 99° schm.; ll. in Ä., Bzl., Aceton, Chlf.; etwas schwerer in A., Eg.; l. in h. Bzn.; unl. in Alkalien; wird von h. Alkoholen rasch zers. — Erwärmen mit Eg. + Ä. wandelt langsam in *6-Brom-1,2-methylnaphtochinol* (V.) um; derbe, gelbliche Täfelchen aus Benzin; F. 84°; leicht löslich in Eg., A., Bzl., wl. in kaltem Benzin, wss. Alkali; Lösung in konz. H_2SO_4 blaugrün, später schmutzigbraun; wird von Zink + HCl in Ä. zu Methylbromnaphtol reduziert. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{11}O_3Br$. Kleine Prismen aus Bzn.; F. 101°. — *6-Brom-3-nitro-1,2-methylenchinon* (VII.) entsteht sowohl aus dem Bromchinitrol als auch direkt aus dem Methylbromnaphtol beim Kochen mit der 10-fachen Menge HNO_3 der D. 1,3, bis die anfangs heftige Entw. von N-Oxyden nachgelassen hat. Goldgelbe Blättchen aus Bzl.-Bzn.; F. 155°; sl. in Aceton, etwas schwerer in Ä., A., Eg., Bzl.; wl. in Bzn.; fast unl. in W.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blaugrün. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{10}O_6NBr$. Mattgelbe Nadelchen aus Bzl.-Bzn.; F. 177°. — Beim Einleiten von SO_2 in die sd. Eg.-Lsg. erfolgt Reduktion zum *6-Brom-3-nitro-1,2-methylnaphtol* (VIII.); orangerote Nadeln aus Eg.; F. 163°; ll. in Ä., Bzl., h. Eg., A., Bzn., fast unl. in W.; konz. NaOH l. unter B. einer blauschwarzen Fl., aus welcher das *Na-Salz* in langen, schwarzvioletten Nadeln kristallisiert; auf Zusatz von W. wird die Fl. gelbrot u. scheidet freies Naphtol ab. — Die Erscheinung, die auch beim Dibrommethylnaphtol bemerkt wurde, während die Alkalisalze des 1-Methyl-2-naphtols, seines Monobrom- und Bromnitroderivats in W. glatt l. sind, dürfte auf den Übergang der Enol- in die Ketoform zurückzuführen sein. — Fügt man zu einer Ä.-Lsg. des Nitrobromchinols Zinkstücke und dann so viel konz. HCl, dafs die Rk. energisch verläuft, so bildet sich in nahezu theoretischer Menge *6-Brom-*

wss. 25%ig. KOH. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure), F. 277—279° unter Zers., identisch mit der früher (l. c.) erwähnten, aber noch unreinen *Verb.*, F. 267,5°, swl. in W., das jedoch sich hellgelb färbt, bei Ggw. von HCl aber farblos bleibt, wl. in A., Bzl. und Essigester, mehr l. in sd. Essigsäure und Xylol. Verhält sich wie eine zweibasische S., l. in Alkalien unter B. ll. roter Salze, die auf Zusatz eines starken Überschusses der konz. Basen in Form dünner Nadeln ausfallen und mit Essigsäure die entsprechenden Monometallsalze geben. K-Salz, $C_{13}H_9O_2COOK$, aus W. gelbe M., wl. in W. Na-Salz, $C_{13}H_9O_2COONa + 2H_2O$, aus der Lsg. der S. in w., Natriumbicarbonat enthaltendem W. Gelbes Kristallpulver, wl. in W. Ag-Salz, $C_{13}H_9O_2COOAg$, aus dem Na-Salz, ziemlich lichtbeständiger, gelatinöser, gelblicher Nd., kaum l. in W. — *Methylester*, $C_{15}H_{11}O_4$ (V.), B. aus dem entsprechenden Ag-Salz durch mehrstündiges Erhitzen mit CH_3J im Einschmelzrohr bei 100°. Aus Xylol gelbe Nadelchen, F. 250°, swl. in Alkoholen, Bzl., mehr l. in sd. Xylol, ll. in Alkalien unter Rotfärbung. — *Methylester der 3-Methoxyfluorenon-2-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_4$ (VI). B. aus dem obigen Ester durch längeres Schütteln mit wss. KOH u. Methylsulfat. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 169°, wl. in Methylalkohol. — *3-Methoxyfluorenon-2-carbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_4$ (VII). B. beim Kochen des Dimethylesters mit



Basen bis zur vollständigen Lsg. und Fällen mit S. Aus Essigsäure feine, gelbe Nadeln, F. 261° unter Zers., l. in Alkalien u. Alkalicarbonaten, swl. in A. u. Bzl.

3-Oxyfluorenon, $C_{13}H_9O_2$ (II). B. beim Schmelzen der Oxyfluorenoncarbonsäure im Ölbade unter Vermeidung einer bei zu langem Erhitzen eintretenden Zers. Aus Xylol gelbes Pulver, u. Mk. Nadelchen, F. 228—229°, fast unl. in W., swl. in Bzl., mehr l. in Xylol, ll. in A., l. in konz. H_2SO_4 mit violetter, in Alkalien u. Alkalicarbonaten mit roter Farbe. Das nach der BAUMANN-SCHOTTENFischen Methode erhaltene *Benzoylderivat*, $C_{13}H_7OOCOC_6H_5$, kristallisiert aus alkoh. W. in goldgelben Blättchen, F. 150°. Das durch Kochen mit Acetanhydrid bereitete *Acetylderivat*, aus A. gelbe Nadelchen, F. 115°, entspricht bei 110° getrocknet, der Zus. $C_{13}H_7OOCOCH_3$. Das durch mehrstündiges Erhitzen des Oxyfluorenons in alkal. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat erhaltene *Oxim*, $C_{13}H_9O:NOH$, scheidet sich aus Bzl. als braunes Kristallpulver, F. 187—188° unter Zers., ab; swl. in sd. W., mehr l. in Bzl., ll. in A. u. Essigsäure, l. in Basen unter schwacher Rotfärbung. — *Methylester*, $C_{13}H_7OOCH_3$, aus einer alkal. Lsg. des Fluorenons mit Methylsulfat, aus Bzl. gelbe Kristallkrusten, F. 96—97°, unl. in W., ll. in A. und Bzl. — *3-Oxydiphenyl-6-carbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_3 + H_2O$ (III). Der Trockenrückstand des mit etwas überschüssiger, wss. KOH behandelten und eingedampften Oxyfluorenons wird, mit etwa der vierfachen Menge KOH in Pulverform gemischt, im Ölbade etwa 3 Stdn. bei 270—290° geschm., bis die Farbe in Violett übergeht. Die über das Ca-Salz, $(C_{13}H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, bereitet durch Sättigen der S. mit $CaCO_3$ und Aufnehmen des Trockenrückstandes mit A., weisse, dünne Nadeln, swl. in A., bildet Nadeln,

die ihr Kristallwasser langsam bei 100° verlieren, in ihrem Kristallwasser gegen 123° und wasserfrei bei 147° schm., wl. in k. W., ll. in A., l. in Bzl. und PAe. Die wasserfreie S. bildet überschm. eine gummiartige Substanz, die beim Anfeuchten mit W. sich schnell in das Hydrat verwandelt; l. in konz. H₂SO₄ unter allmählicher Violettfärbung und B. von Oxyfluorenon. Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in essigsaurer Lsg. entsteht ausschliesslich *Benzoessäure*, ein Zeichen, daß Hydroxyl und Carboxyl am selben Kern sich befinden. Na- u. K-Salze der Oxydiphenylcarbonsäure sind farblos, sl. in W.; Ag-Salz bildet weisse, ziemlich lichtbeständige Flocken. Die B. einer theoretisch noch zu erwartenden isomeren *3-Oxydiphenyl-2'-carbonsäure* liefs sich bisher nicht bestätigen. — Das oben beschriebene Ca-Salz gibt, mit der 3–4-fachen Menge verwitterten Kalk gemischt, bei der Trockendest. das *m-Oxydiphenyl*, C₁₂H₁₀O (IV.), aus PAe. weisse, glänzende Nadeln, F. 75°, Kp. über 300°, wl. in W., ll. in A., Bzl., wl. in PAe., l. in Alkalien u. w. Alkalicarbonaten, mit Wasserdämpfen flüchtig. Das nach der BAUMANN-SCHOTTENSCHEN Methode bereitete *Benzoylderivat*, C₁₂H₉OCOC₆H₅, bildet Blättchen, F. 60 bis 61°, unl. in W., wl. in k. A. (Gaz. chim. ital. 35. II. 539–53. 5/2. 1906. [Mai 1905.] Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Breslau.

S. A. Shorter, *Über die Oberflächenelastizität von Saponinlösungen*. Vf. untersucht die mechanischen Eigenschaften der Oberflächenschicht einer Saponinlösung mit der Torsionswaage. Die Erscheinungen sind ganz verschieden, je nachdem man einen Torsionsdraht von grosser oder geringer Widerstandskraft anwendet. Im letzteren Falle erhält man eine gedämpfte Schwingung in der Oberfläche der Saponinlsg., im ersteren eine Kombination einer solchen Schwingung mit einer translatorischen Bewegung. Die Oberfläche selbst zeigt einen „viskös elastischen“ Charakter. Vf. entwickelt daher mathematisch die Theorie der Bewegung einer kreisrunden Scheibe auf einer solchen viskös-elastischen Oberfläche und gelangt zu einer Gleichung, aus der er nach den Verss. die Oberflächenstarre berechnen kann. Die Verss. wurden mit 6 Saponinlsgg. in den Verdünnungen von 1 Teil Saponin auf 10²–10⁷ Teilen W. ausgeführt. Die verdünnteste Lsg. zeigte keine viskösen oder elastischen Eigenschaften mehr. Frisch bereitete Lsgg. zeigen eine geringere Elastizität als längere Zeit aufbewahrte. Das Maximum der Oberflächenfestigkeit liegt nicht in der konzentriertesten Lsg., sondern bei der Verdünnung 1 : 10 000. In der konzentriertesten Lsg. nimmt die Festigkeit wochenlang stetig zu, bei der Verdünnung 1 : 200 000 ist das Maximum am raschesten, und zwar nach 3 Tagen, erreicht. Läßt man die Saponinlsg. in trockener Luft, z. B. über CaCl₂, stehen, so ist die Festigkeit grösser als in feuchter Luft. Denn in dieser wird infolge von Temperaturschwankungen eine Kondensation von W. auf der Oberfläche eintreten können, die deren Viskosität verringert. Diese Erscheinung ist in den verd. Lsgg. am auffallendsten. (Philos. Mag. [6] 11. 317–28. Febr. 1906. [5/9. 1905.] Leeds. Univ.)

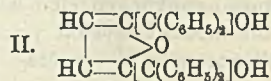
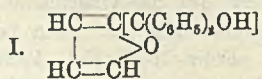
SACKUR.

W. J. Hale, W. D. McNally und C. J. Pater, *Grignardsynthesen in der Furfuranreihe*. Es sind bisher nur wenige der Furfuranreihe angehörige Alkohole bekannt. Vf. fanden bei Verss. zur Darst. solcher Alkohole mittels der GRIGNARD-SCHEN Rk., daß die sek. Alkohole nur schwierig erhalten werden können. Dagegen konnten tertiäre Alkohole verhältnismässig leicht durch Einw. organ. Mg-Verbb. auf Brenzschleimsäure und Dehydroschleimsäure gewonnen werden. Diese Alkohole werden durch HCl u. andere SS. leicht gespalten u. können deshalb durch P-Verbb. nicht in die entsprechenden Halogenide übergeführt werden. Bei der Zers. durch HCl tritt häufig eine dunkelgrüne oder blaue Färbung auf. Am deutlichsten ist dies beim Diphenylfurfurylcarbinol der Fall. Wenn, wie bei Derivaten der Dehydro-

schleimsäure, die α, α' -Stellungen substituiert sind, ist die Empfindlichkeit der Furfurylgruppe gegen Mineralsäuren geringer. Beim Stehen erleiden die Alkohole der α -Furfurylreihe langsame, mit der B. von Furfuraldehyd einhergehende Zers., so daß bei Zusatz von Anilinacetat die charakteristische Rotfärbung auftritt. In vollkommen reinem Zustande röten die Alkohole Anilinacetat nicht. Die Ggw. der OH-Gruppe kann durch die TSCHUGAJEWSche Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3912; C. 1903. I. 14) nachgewiesen werden. Zur weiteren Identifizierung wurden Alkyläther der verschiedenen Alkohole dargestellt und analysiert. Die Darst. geschah durch Einw. von Alkylhaloiden auf die Alkalisalze (vergl. v. WESSELL und TOLLENS, LIEBIGS Ann. 272. 295; C. 93. I. 418). Verss., unter Anwendung von C_6H_5COCl zu Estern zu gelangen, verliefen negativ.

Experimentelles. *Diphenylfurfurylcarbinol*, $C_{17}H_{14}O_3$ (I.). B. In 15,65 g Brombenzol werden 2,4 g Mg (je 2 Mol.) durch gelindes Erwärmen gelöst und das Gemisch allmählich mit einer Lsg. von 7 g (1 Mol.) Brenzschleimsäureäthylester in trockenem Ä. versetzt. Nach der Zers. mit k., verd. Essigsäure enthaltendem W. wird mit Wasserdampf destilliert, und der im Kolben verbleibende feste Rückstand aus PAe. umkristallisiert. Farblose, rhombische Prismen, F. $92,4^\circ$ (korr.), l. in Ä., A., Chlf., Bzl., gleicht in vieler Beziehung dem Furfurylalkohol (vgl. v. WESSELL u. TOLLENS, l. c.). Wird beim Erhitzen mit W. zers. und wandelt sich beim Stehen an der Luft sowohl, wie im Vakuum in kurzer Zeit in eine gummöse, dunkelrot gefärbte M. um. In Ligroin suspendiert, ist der A. einige Tage haltbar. Auf die gleiche Weise, wie Furfurylmethyläther (v. WESSELL und TOLLENS, l. c.) wird *Diphenyl- α -furfurylcarbinolmethyläther*, $C_4H_8O \cdot C(C_6H_5)_2OCH_3$, erhalten. Farbloses Öl, $K_{P_{20}}$, 206—207°, D_{20}^{20} , 1,1195. Ist, wie der A. gegen Mineralsäuren sehr empfindlich und wird beim Stehen gelb. — Analog wie das Diphenylcarbinol entsteht *Diäthyl- α -furfurylcarbinol*, $C_4H_8O \cdot C(C_2H_5)_2OH$. Hellgelbes, angenehm riechendes Öl, das beim Stehen unter Dunkelfärbung fest wird und nicht unzers. destillierbar ist. Bei langem Stehen oder durch Entwässerungsmittel wird das Carbinol in *1-Methyl-2-äthyl- α -furfuryläthylen*, $C_4H_8O \cdot C(C_2H_5) : CHCH_3$, übergeführt. Lange, farblose Nadeln oder kleine, rhombische Prismen (aus Essigester), F. 249° (korr.), l. in w. Aceton, Essigester, wl. in h. A., unl. in W. Entfärbt sofort eine Lsg. von Br_2 in CS_2 . — *Dibenzyl- α -furfurylcarbinol*, $C_4H_8O \cdot C(CH_2C_6H_5)_2OH$, seidenglänzende Nadeln (aus Lg.), F. $82,7^\circ$ (korr.), ll. in Ä., Chlf., Bzl., l. in A., unl. in W. Ist beständiger als das Diphenylcarbinol. — *Dibenzyl- α -furfurylcarbinolmethyläther*, $C_4H_8O \cdot C(CH_2C_6H_5)_2OCH_3$, lange, farblose Nadeln (aus Lg.), F. $61,2^\circ$ (korr.), sll. in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln.

Tetraphenyl- α, α' -furfuryldicarbinol, $C_{20}H_{16}O_3$ (II.). B. aus Phenylmagnesium-



bromid u. Dehydroschleimsäureäthylester analog, wie beim Diphenylfurfurylcarbinol. Farblose, rhombische Kristalle (durch spontane Verdunstung einer Lsg. in Ä. + Lg.), F. $165,5^\circ$ (korr.) (zu roter Fl.). Ll. in Bzl., l. in A., Ä., Aceton, CS_2 , unl. in Lg., W. Wird beim Stehen bald gelb, ist aber beständiger u. auch gegen Mineralsäuren etwas weniger empfindlich, als Diphenylfurfurylcarbinol. — *Tetraphenyl- α, α' -furfuryldicarbinolmethyläther*, $C_4H_8O : [C(C_6H_5)_2OCH_3]_2$. Ein reines, kristallinisches Prod. wird nur erhalten, wenn die äth. Lsg. des rohen Äthers im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird durch k. Lg. von Verunreinigungen befreit, in w. Lg. aufgenommen u. die Lg.-Lsg. gleichfalls im Vakuum verdunsten gelassen. Der so gereinigte Äther kann aus A. umkristallisiert werden. Weißo Nadeln, F. $88,2^\circ$ (korr.), ll. in Chlf., Ä., Bzl., wl. in Lg., A., unl. in W. — *Tetra-*

phenyl- α,α' -furfuryldicarbinoiläthyläther, $C_6H_5O : [C(C_6H_5)_2OC_6H_5]_2$, wird analog, wie der Methyläther dargestellt. Rhombische Prismen (aus Ä. + Lg.), F. 171° (korr.), unter Rotfärbung, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., l. in Bzl., CS_2 , swl. in Lg., unl. in W. Ist bedeutend beständiger als der Methyläther. — Tetraäthyl- u. Tetramethyl- α,α' -furfuryldicarbinoil konnten nicht rein erhalten werden. — *Tetrabenzyl- α,α' -furfuryldicarbinoil*, $C_6H_4O : [C(CH_2C_6H_5)_2OH]_2$, Hellgelbe, visköse M., die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. In der Kälte wird sie fest, bei $5-6^\circ$ aber wieder visköse. Kp_{90} , $193-195^\circ$ unter beträchtlicher Zers. D^{27} , 1,126. Riecht sehr angenehm und ist ziemlich beständig. (Amer. Chem. J. 35. 68—78. Januar 1906. [22/7. 1905.] Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Friedrich Wagener u. B. Tollens, *Über die Verbindungen der Ferro-, Ferri- und Kobaltcyanwasserstoffsäure mit Furfurol und mit Stickstoff enthaltenden Körpern*. (Vgl. WAGENER, Göttingener Dissert., Hildesheim 1905.) Es war anzunehmen, daß sich die Furanderivate den von COLLIE u. TICKLE (J. Chem. Soc. London 75. II. 710; C. 99. II. 370), sowie den von v. BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1201. 37. 597; C. 1902. I. 997. 1904. I. 885) untersuchten Dimethylpyronderivaten, in denen vierwertiger Sauerstoff angenommen wird, entsprechend verhalten würden. Dimethylpyron gibt nach CLAISEN u. PONDER wohldefinierte Verbb. mit Ferro-, Ferri- u. Kobaltcyanwasserstoffsäure. Vf. haben das Verhalten dieser SS. zu Furfuranderivaten geprüft. Furan, Furfuralkohol und Brenzschleimsäure gaben mit den SS. keine Verbb., u. die Verbb. des Furfurols waren sehr zersetzlich. Gut charakterisierte Derivate mit den komplexen SS. wurden von stickstoffhaltigen organischen Basen erhalten. — Die aus Ferro-, Ferri- und Kobaltcyanalkalium und HCl dargestellten Lsgg. der Metallcyanwasserstoffsäuren (LIEBIGS Ann. 87. 127; v. BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2687; C. 1901. II. 973) wurden so lange den Basen etc. hinzugefügt, als sich eine Vermehrung des sofort entstehenden Nd. wahrnehmen liefs. Im allgemeinen enthalten die so gewonnenen Salze weniger Base, als dem Verhältnis 3 Mol. Base auf 1 Mol. $H_3Fe(CN)_6$ und $H_3Co(CN)_6$, oder 4 Mol. Base auf 1 Mol. $H_4Fe(CN)_6$ entspricht.

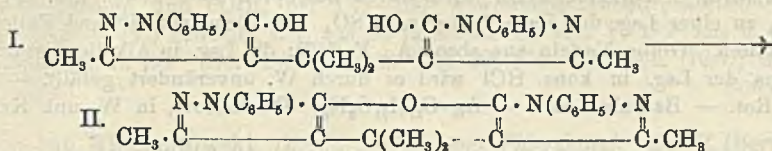
Furfurol, $(C_5H_4O)_2 \cdot H_3Fe(CN)_6$. Mkr., fächerförmig verwachsene, karminrote Nadeln; ll. in W. mit saurer Rk., sowie in A. und Ä.; zers. sich leicht in seine Komponenten. — $(C_5H_4O)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$ oder $(C_5H_4O)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$. Mkr., rechteckige Täfelchen, zers. sich an der Luft unter Blaufärbung, ll. in verd. HCl und in W. mit saurer Rk.; wird aus wss. Lsg. durch konz. HCl gefällt. — Die nachstehend beschriebenen Salze sind im allgemeinen sl. in W., wl. in A. und unl. oder fast unl. in Ä. — *Trimethylamin*, $[N(CH_3)_3]_2 \cdot H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$. Kristalle, zers. sich bei ca. 170° unter Grünfärbung; wird aus der wss. Lsg. durch A. gefällt. — $[N(CH_3)_3]_2 \cdot H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Gelbe Kristalle, beginnt sich bei ca. 175° unter Braunfärbung zu zers. — $[N(CH_3)_3]_2 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Hellgrüne, oktaederähnliche Kristalle, beginnt sich bei ca. 140° unter Gelbfärbung zu zers. — *Tetramethylammoniumhydroxyd*, $[N(CH_3)_4 \cdot OH]_2 \cdot H_3Co(CN)_6$. Täfelchen aus h. W., beginnt sich bei ca. 203° unter Violettfärbung zu zers. — $[N(CH_3)_4 \cdot OH]_2 \cdot H_3Fe(CN)_6$ (vergl. BERNHEIMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 408). Orangegelbe Täfelchen aus h. W., zers. sich bei ca. 175° . — $[N(CH_3)_4 \cdot OH]_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$ (vergl. BARTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 1484; E. FISCHER, LIEBIGS Ann. 190. 184). Hellgrüne Kristalle von ungefährem Zersetzungspunkt 175° . — *Hexamethylentetramin*, $(C_6H_{12}N_4)_2 \cdot H_3Co(CN)_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kristalle, färben sich bei 105° gelb, zers. sich bei ca. 160° . — $(C_6H_{12}N_4)_2 \cdot H_3Fe(CN)_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Kristalle, färben sich beim Stehen rotbraun. — $(C_6H_{12}N_4)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Grünlichweißes Salz, zers. sich beim Lösen; färbt sich bei 100° schwarz. — *Pyridin*, $(C_5H_5N)_2 \cdot H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$. Mkr. Prismen, zers. sich bei ca. 175° . — $(C_5H_5N)_2 \cdot H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Gelbbraune

Prismen, zers. sich bei ca. 125°; 100 g der bei 3° gesättigten Lsg. enthalten 29,6 g Salz. — $(C_6H_5N)_3 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$ (MOHLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1015). Gelbe Prismen, zers. sich bei ca. 135°. — *Piperidin*, $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$. Nadeln, zers. sich bei ca. 160°. — $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_3Fe(CN)_6 + H_2O$. Gelbe Kristalle, zers. sich bei ca. 125°, färbt sich am Licht grün. 100 g der bei 3° gesättigten Lsg. enthalten ca. 17,3 g Salz. — $(C_6H_{11}N)_3 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. (vgl. HJORTDAL, Z. f. Kristall. 11. 251). Oktaeder, zers. sich bei ca. 125°. — *Chinolin*, $(C_9H_7N)_3 \cdot H_3Co(CN)_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Würfel, zers. sich bei ca. 190°. — $(C_9H_7N)_3 \cdot H_3Fe(CN)_6 + H_2O$. Gelbliche Rhombentäfelchen aus w. W., zers. sich bei ca. 155°. — $(C_9H_7N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, aus 5 g Chinolin, 20 ccm W. und 7,5 g $H_4Fe(CN)_6$ dargestellt, ist eine feinkörnige Kristallmasse, die sich mit W. zu verändern scheint. Aus der w., wss. Lsg. scheiden sich teilweise gelbbraune Täfelchen aus. — $(C_9H_7N)_3 \cdot H_4Fe(CN)_6$, aus 4 g Chinolin, 2,23 g $H_4Fe(CN)_6$ und 30 ccm W. erhalten, scheidet sich in dunkelroten Kristallen ab; färbt sich beim Trocknen und mit überschüssiger $H_4Fe(CN)_6$ orangefarben und scheint in das Salz $(C_9H_7N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$ überzugehen. — *Betain*, $(C_6H_{11}NO_2)_2 \cdot H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$. Nadelchen, zers. sich bei ca. 130°. — $(C_6H_{11}NO_2)_2 \cdot H_3Fe(CN)_6 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln, zers. sich bei ca. 130°. — $(C_6H_{11}NO_2)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$. Grünweiße Nadeln, zers. sich bei ca. 140°; wird durch h. W. zers. — *Phenylhydrazin*, $(C_6H_5N_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$. Blättchen, verändert sich an der Luft unter Rotfärbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 410—23. 10/2. [16/1.] Göttingen. Agrikulturchem. Lab.) SCHMIDT.

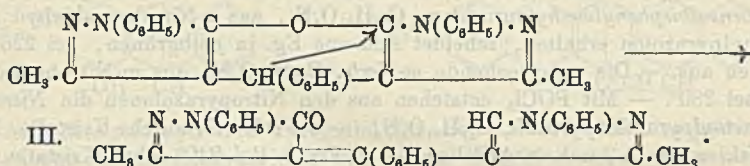
G. Mazzara u. A. Borgo, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Indol, Monochlor- und Dichlorindol*. Monochlorindol (vgl. Vff., Gaz. chim. ital. 35. II. 320; C. 1905. II. 1346) läßt sich aus einer Lsg. von 5 g Indol in 100 g Ä. in der früher beschriebenen Weise gewinnen, wenn man das gekühlte, vom Säurewasser befreite Rk.-Prod. zunächst mit KOH behandelt, die abgehobene über $CaCl_2$ getrocknete Ätherschicht vom Ä. befreit und schließlichsch auf PAE. umkristallisiert. Glänzende weiße, schwer pulverisierbare Schuppen, C_8H_6ClNH , F. 91,5° unter Gasentw.; in reinem Zustande mit H_2O -Dampf unzers. destillierbar, bei Ggw. geringer Mengen HCl sich aber in *Oxindol* (l. c.) zers., l. in konz. H_2SO_4 mit Grünfärbung und in w. verd. KOH unter Verkohlung. Das bei Einw. von 2 Mol. SO_2Cl_2 analog erhältliche *Dichlorindol*, $C_8H_4Cl_2NH$, F. 103—104°, ist identisch mit der von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 457) beschriebenen Verb. Seine Konstitution ergibt sich aus der des Monoderivats und der allgemein beobachteten Regel, daß, wenn die α -Stellung besetzt, das Cl in β -Stellung tritt. Das durch etwa $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen von 2 g Dichlorindol in 20 g Methylalkohol mit 0,7 g KOH in CH_3OH und 3 g CH_3J erhältliche *N-Methyldichlorindol*, $C_8H_4Cl_2NCH_3$, bildet, im H_2O -Dampf destilliert und aus verd. A. umkristallisiert, feine, weiße Nadeln, F. 58°. — Die Unterss. sollen fortgesetzt werden. (Gaz. chim. ital. 35. II. 563—69. 5/2. 1906. [9/6. 1905.] Parma. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

A. Michaelis und Adalbert Zilg, *Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Aldehyd- und Ketobispyrazolone*. Während nach den Unterss. von MICHAELIS und seinen Schülern die Pyrazolone und ihre Derivate durch $POCl_3$ in 5-Chlorpyrazole übergeführt werden, entstehen aus den Aldehyd- und Ketobispyrazolonen nach dieser Rk. unter Wasseraustritt chlorfreie basische Verbb. Das Benzylidenbispyrazolon $C_{27}H_{24}O_2N_4$ lieferte die Verb. $C_{27}H_{22}ON_4$, welche durch Oxydation oder mit PCl_5 bei nachfolgender Einw. von Alkali den Körper $C_{27}H_{22}O_2N_4$ gibt; das Isopropylbispyrazolon $C_{23}H_{24}O_2N_4$ liefert die Verb. $C_{23}H_{22}ON_4$, die mit PCl_5 in 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dichlorpyrazol übergeht. — Die Vff. haben jetzt die Konstitution dieser Verbb. so weit aufgeklärt, daß sich für sie rationelle Formeln

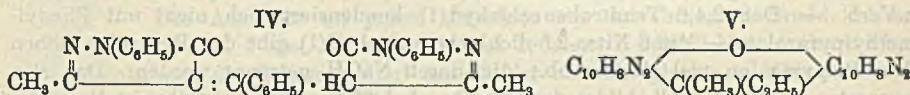
aufstellen lassen. — Das *Isopropylenbisphenylmethylpyrazolon* (I.) reagiert als Hydr-



oxylpyrazol; die beiden Hydroxylgruppen geben 1 Mol. W. ab und das übrigbleibende Sauerstoffatom bindet die beiden C-Atome ätherartig (Formel I. und II.). Bei der Einw. von PCl_5 entsteht dann unter Ersatz des O-Atoms und der Gruppe $:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ durch Cl das Phenylmethyldichlorpyrazol. — Das Benzylidenbisphenylmethylpyrazolon reagiert in gleicher Weise; das Wasserstoffatom der Benzylidengruppe verschiebt sich jedoch so, daß je ein Pyrazolonrest u. ein Pyrazolrest entstehen, die durch die Gruppe $:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$ miteinander verbunden sind:



Bei der Oxydation geht die CH-Gruppe des Pyrazolrings in Stellung 5 in $\text{C}(\text{OH})$, und es entsteht durch Umlagerung von $\text{C}(\text{OH}) : \text{C}$ in $\text{CO} \cdot \text{CH}$ die Verb. IV.



Das durch 2-stünd. Kochen von 11 g Benzaldehyd mit einer Bzl.-Lsg. von 35 g Phenylmethylpyrazolon dargestellte *Benzylidenbisphenylmethylpyrazolon* (LACHOWITZ, Monatshefte f. Chemie 17. 356; C. 96. II. 730) schm. nach dem Lösen in Chlf. u. Fällen mit Bzl. bei 154° . — Bei 5–6-stünd. Erhitzen von 5 g Benzylidenbispyrazolon mit 12 g POCl_3 auf $135\text{--}140^\circ$ entsteht das *Benzalphenylmethylpyrazolonpyrazol* (III.); feine Nadelchen aus Essigester oder A., F. 196° ; ll. in h. A., Essigester, Chlf., Ä. und Bzl., wl. in Lg., unl. in W.; es wird aus der Lsg. h. HCl durch W. gefällt. — $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ON}_4 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelbe Nadelchen, F. oberhalb 260° . — $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_4 \cdot \text{HAuCl}_4$. Gelbe, bei 218° schm. Nadeln. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$, durch 5–6-stünd. Erhitzen der Base mit CH_3J und Methylalkohol im Rohr auf 100° gewonnen, kristallisiert aus verd. A. — Beim Erhitzen der Base mit überschüssigem CH_3J ohne Methylalkohol auf 110° entsteht das *Perjodid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{J}_3$. — Die Eg.-Lsg. der Base scheidet mit überschüssigem Br das *Perbromid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ON}_4\text{Br}_2 \cdot \text{Br}_3$, in gelben Nadelchen aus, die leicht Brom abgeben; aus ihm wird durch h. verd. NaOH das *Dibromid* $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ON}_4\text{Br}_2$ erhalten; Nadeln aus Eg. oder A. + Bzl., F. 219° , wl. in A. und Ä., l. in Bzl. und Eg. Die beiden Bromatome sind in den Phenylradikalen der Pyrazolringe enthalten. — Die durch Lösen der Base in rauchender HNO_3 und Fällen mit W. erhaltenen gelben Flocken der *Nitroverb.* $\text{C}_{27}\text{H}_{21}(\text{NO}_2)\text{N}_4\text{O}$ schm. nach dem Umkristallisieren aus Eg. bei 235 bis 243° und sind vielleicht ein Gemisch Isomerer. — In die auf 140° erwärmte Lsg. der Base (5 g) in wenig POCl_3 werden allmählich 8–10 g PCl_5 eingetragen, nach 3-stünd. Erhitzen wird das Reaktionsprod. in Eiswasser gegossen und der Nd. in h. NaOH oder NH_3 gelöst. Aus der Lsg. fällt verd. HCl das *Benzalbisphenylmethylpyrazolon* (IV.). — Bei dieser Rk. entsteht durch PCl_5 vermutlich zunächst

eine Monochlorverb., die dann durch Alkalien in die entsprechende OH-Verb. übergeführt wird. — Dieselbe Verb. wird durch Zutropfen einer konz., wss. Lsg. von KMnO_4 zu einer Lsg. der Base in konz. H_2SO_4 bei höchstens 30° und Fällen mit W. erhalten. Gelbe Nadeln aus absol. A., F. 242° ; die Lsg. in Alkalien ist dunkelrot; aus der Lsg. in konz. HCl wird es durch W. unverändert gefällt. — NH_4 -Salz. Rot. — Ba-Salz. Rot. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_4$. Dunkelrote, in W. unl. Kristallwarzen.

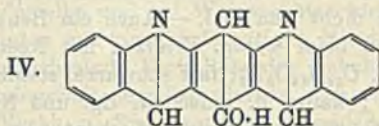
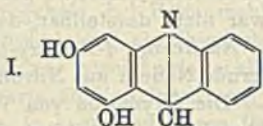
Bei 20-minutenlangem Kochen einer Bzl.-Lsg. von 12,5 g Phenylmethylpyrazolon mit 5 g p-Chlorbenzaldehyd entsteht das p-Chlorbenzalbisphenylmethylpyrazolon, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}$; Nadeln aus A., F. 213° unter Rotfärbung, ll. in h. A., Chlf., Alkalien u. SS. — Durch 10-stdg. Erhitzen von 10 g des Pyrazolons mit 15 g POCl_3 auf 145° wird das p-Chlorbenzalphenylmethylpyrazolonpyrazol, $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{ON}_4\text{Cl}$, gewonnen; Nadeln aus A., F. 213° , unl. in NaOH. — Die Base gibt mit PCl_5 und bei nachfolgender Behandlung des Rk.-Prod. mit Alkali die Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}$; gelbrote Nadeln, sintern bei 185° , schm. bei 211° ; die Lsgg. in Alkalien sind rot gefärbt. — Das o-Nitrobenzalbisphenylmethylpyrazolon, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_5$, aus o-Nitrobenzaldehyd u. Phenylmethylpyrazolon erhalten, scheidet sich aus Eg. in gelbgrünen, bei 226° schm. Kristallen aus. — Die entsprechende m-Verb., $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_5$, aus m-Nitrobenzaldehyd, schm. bei 230° . — Mit POCl_3 entstehen aus den Nitropyrazolonen die Nitrobenzalphenylmethylpyrazolonpyrazole, $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_6$, — o-Verb. Grünliche Kristalle, F. 237° , ll. in Bzl., wl. in A., unl. in Alkalien. — m-Verb. Bei 240° schm. Kristalle, gleicht im übrigen der o-Verb. — Durch PCl_5 werden aus beiden Pyrazolonpyrazolon die entsprechenden Oxyverbb. $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_6$ erhalten. — o-Verb. Dunkelrote Kristalle, F. 207° ; die Lsg. in Alkalien ist rot gefärbt. — m-Verb. F. 183° , sonst wie die o-Verb. — Der 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd(1) kondensiert sich nicht mit Phenylmethylpyrazolon. — Mit 6-Nitro-2,5-dichlorbenzaldehyd(1) gibt das Pyrazolon neben dem Bispyrazolon viel Monoverbb., die durch NaOH getrennt werden. Das Bispyrazolon $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_6\text{Cl}_2$ bildet dunkelgelbe, bei 250° schm. Kristalle, ist ll. in A., wl. in Bzl., fast unl. in Ä. — Die Monoverb. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O} : \text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\cdot\text{NO}_2$ kristallisiert in gelbroten Nadeln vom F. 139° , ist ll. in h. A., Bzl. u. Ä., unl. in NaOH.

Bei 10-stdg. Erhitzen von 12 g Isopropylphenylmethylpyrazolon (I.) (KNORR, LIEBIGs Ann. 238. 158) mit 20 g POCl_3 im Rohr auf 125 – 130° wird das Anhydroisopropylphenylmethylpyrazolon (II.) erhalten; es kristallisiert aus absol. A., schm. bei 163° , sd. fast unzers. bei 400 – 405° , ist ll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in W., Lg. und wss. Alkalien; aus der Lsg. in konz. HCl wird es durch W. gefällt. — $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_4\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelbe Kristalle aus absol. A. + konz. HCl, F. oberhalb 300° . — $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_4\cdot\text{HAuCl}_4$. Gelbe Kristalle aus A., F. 256° . — Das Monojodmethylat, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_4\cdot\text{CH}_3\text{J}$, wird durch 10-stdg. Erwärmen der Base mit CH_3J auf dem Wasserbade dargestellt; Nadeln aus absol. A. oder aus Methylalkohol + Ä., F. 213° . — Beim Erhitzen der Base mit CH_3J und etwas Methylalkohol im Rohr auf 100° entsteht das Dijodmethylat, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_4\cdot 2\text{CH}_3\text{J} + 2\text{H}_2\text{O}$; Nadeln aus h. W.; verliert bei 150 – 160° CH_3J u. geht hierbei in das Monojodmethylat über. — Das aus der Anhydrobase und Brom in Eg.-Lsg. dargestellte Perbromid gibt mit Alkali das Dibromderivat $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ON}_4\text{Br}_2$; Nadeln aus Eg., F. 239° . — Die Dinitroverbindung $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ON}_4(\text{NO}_2)_2$, aus 5 g Anhydrobase und 20 g rauchender HNO_3 erhalten, kristallisiert aus Eg. in gelben, bei 290° schm. Nadeln. — Bei 4-stdg. Erwärmen von 10 g Anhydrobase mit 20 g PCl_5 auf dem Wasserbade, Fällung der Reaktionsprodd. mit W., Neutralisation mit Na_2CO_3 und Dest. mit Wasserdampf wird das von MICHAELIS u. PASTERNAK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2410; C. 99. II. 753) dargestellte 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dichlorpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$, erhalten.

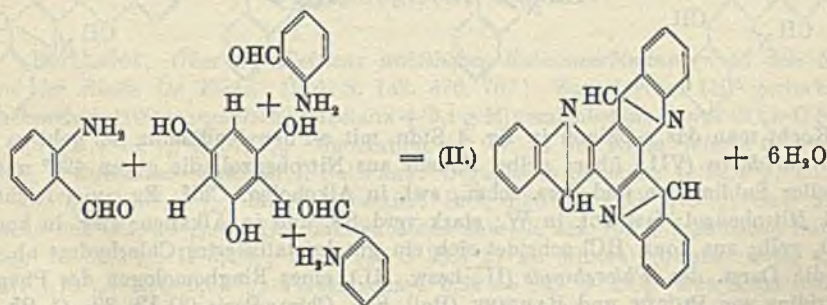
Das Butylenbisphenylmethylpyrazolon, $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, wird durch Kochen von 35 g Phenylmethylpyrazolon mit 10 g Äthylmethylketon dargestellt;

bei 248° schm. Kristalle, ll. in A., Alkalien und SS., fast unl. in Bzl. — Das aus dem Bispyrazolon und POCl₃ bei 125–130° gewonnene *Anhydrobutylenbisphenylmethylpyrazolon* (V.) scheidet sich aus A. in Kristallen vom F. 182° aus u. ist unl. in Alkalien, l. in SS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 370–81. 10/2. [16/1.] Rostock. Chem. Inst.) SCHMIDT.

St. von Niementowski, *Oxychinakridin und Phlorchinyln*. Da Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 76; C. 96. I. 488) durch Kondensation von *Anthranilsäure* mit *Phloroglucin* schon früher ein Oxychinakridon gewonnen hatte, hoffte er nunmehr, durch Anwendung von *o*-Aminobenzaldehyd zu einem sauerstoffärmeren Derivat der Chinakridinreihe zu gelangen. — Wird letztere Rk. in sehr verd. wss. NaOH ausgeführt, so bildet sich nach ELIASBERG u. FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1758; C. 92. II. 166) das *1,3-Dioxyakridin* (I); erhitzt man aber ein Gemisch



von *o*-Aminobenzaldehyd und Pyrogallol für sich auf 115–120°, so gewinnt man ein Gemenge dieses Dioxyakridins mit einem *Oxychinakridin* und einer Verb. C₂₇H₁₅N₃, die den Namen *Phlorchinyln* erhalten hat [auf die rationellere Bezeichnung „*Trichinylen*“ mußte Vf. verzichten, da NOELTING u. SCHWARZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 1606; C. 91. II. 174) den Körper CH(C₆H₅)₃ Trichinylmethan genannt haben]. — Die Ausbeute an jedem einzelnen der erwähnten 3 Prodd. ist am größten, wenn man 1 Mol. Phloroglucin mit 1, bezw. 2 oder 3 Mol. Aminoaldehyd zusammenbringt; der Gesamtverlauf der Rk. ist ein sehr glatter. — Für das Phlorchinyln kommt auf Grund der Bildungsleichung:

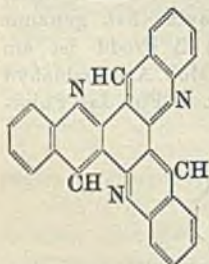


nur Formel II. (bezw. die durch Verschiebung der Bindungen daraus abzuleitende Formel III.) in Betracht; für das Oxychinakridin bestanden dagegen 2 Möglichkeiten: es konnte sich ein anthracen- (IV.) oder ein phenantrenartiges Prod. (V.) gebildet haben. Da aber bei der Oxydation das *o*-Chinon VI. entsteht, welches mit *o*-Phenylendiamin das Azin VII. liefert, so ist damit die Zugehörigkeit des Oxychinakridins zur β -Reihe und die Richtigkeit der Formel V. erwiesen.

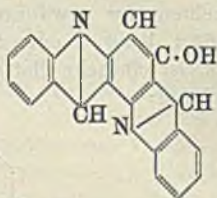
Den als Ausgangsmaterial dienenden *o*-Aminobenzaldehyd stellte Vf. durch Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyd nach dem Verf. von FRIEDLÄNDER u. GÖHRING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 456) dar; aus 100 g Nitroverb., 1700 g Ferrosulfat und 1000–1100 ccm konz. Ammoniaklsg. erhielt er 45–50 g reiner Aminoverb. — Erhitzt man ein Gemisch von *o*-Aminobenzaldehyd und Pyrogallol (2 : 1 Mol.-Gew.) auf 120°, so färbt es sich dunkelrot und entwickelt lebhaft Wasserdampf; die

Rk. geht eine Zeitlang exotherm weiter, schliesslich erhitzt man unter Zerkleinern der bröcklich gewordenen M. noch 1—2 Stdn. auf 130—150°. Das erkaltete und zerkleinerte Prod. wird einige Male mit NaOH ausgekocht, wodurch gleichzeitig entstandenes *1,3-Dioxyakridin* (I.) entfernt wird. Das Unlösliche wird, nach dem Auswaschen mit h. W., aus Eg. umkristallisiert und liefert dann das *4-Oxy-β-chinakridin* (V.) in granatschwarzen Nadeln mit 3 Mol. Eg., die bei 125° eisessigfrei werden und dann bei 360° schm.; ll. in sd. Eg. und Nitrobenzol, sonst swl. Die Lsgg. in W., Bzl., Chlf., CCl₄ und Eg. sind braungelb, die in A., Aceton und Ä. smaragdgrün; die braungelbe k. Nitrobenzollsg. wird beim Erwärmen smaragdgrün, nimmt aber beim Abkühlen ihre ursprüngliche Färbung wieder an. Ob diese Veränderung der Nuance, die sich beliebig oft wiederholen lässt, auf Isomerisation zum *4-Keto-β-dihydro-β-chinakridin* oder auf Veränderung der Molekulargröße beruht, ist noch nicht festgestellt. — Verss., durch Dest. der Oxyverb. über Zinkstaub oder Behandeln mit Zinkstaub + Eg. zum Chinakridin selbst zu gelangen, führten nicht zum Ziel. — Auch ein Benzoylderivat war nicht darstellbar, dagegen entstand beim 8-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat *4-Acetoxy-β-chinakridin*, C₂₂H₁₄O₂N₂; fast schwarze, stahlblau schimmernde Nadeln aus Nitrobenzol; F. 300°; kaum l., aufer in Eg. und Nitrobenzol. — Die Oxydation von W. mit Na₂Cr₂O₇ führte mit einer Ausbeute von 85% der Theorie zum *3,4-Diketo-β-chinakridin* (VI.); goldgelbe, längliche Blättchen; F. ca. 410° unter Zers.; l. in ca. 60 Tln. sd. Nitrobenzol, sonst swl.; unl. in W., Ammoniak, Alkalilaugen, verd. SS.; Lsg. in konz. H₂SO₄ goldgelb.

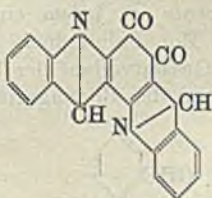
III.



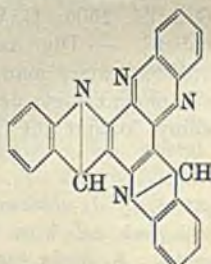
V.



VI.



VII.



Kocht man das o-Chinon in Eg. 4 Stdn. mit o-Phenylendiamin, so geht es in *β-Chinakridazin* (VII.) über; gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, die gegen 420° unter partieller Sublimation und Zers. schm., swl. in Alkoholen, Chlf., Eg., viel leichter in sd. Nitrobenzol; fast unl. in W., stark verd. SS. und in Alkalien; Lsg. in konz. H₂SO₄ gelb; aus konz. HCl scheidet sich ein gut kristallisiertes Chlorhydrat ab. — Für die Darst. des *Phlorchinyls* (II., bzw. III.), eines Ringhomologen des Phenotripyridins von PICTET und BARBIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 29; C. 95. I. 388), erhitzt man 1 Mol.-Gew. Phloroglucin mit 3—4 Mol.-Gew. o-Aminobenzaldehyd, befreit das Prod. durch Behandeln mit NaOH von geringen Mengen Dioxyakridin, sowie durch Auskochen mit Eg. von Oxychinakridin und kristallisiert den Rückstand aus viel Nitrobenzol um. Gelbe bis hellbräunliche Nadeln; F. 403°; unl. in W., Alkoholen, Ä., Aceton; kaum l. in Bzl., etwas leichter in Eg.; zl. in sd. Nitrobenzol; unl. in verd. SS. und Alkalien; Lsg. in konz. H₂SO₄ gelb. Sehr indifferent z. B. gegen Erhitzen mit konz. HCl auf 200° oder Destillieren über Zinkstaub; bei mehrstündigem Kochen mit konz. HNO₃ entsteht ein rotes *Nitroderivat*; Brom liefert Additions- und Substitutionsprodd.; mit Dimethylsulfat entstehen lose Additionsprodd., die beim Kochen mit KOH Phlorchinyll regenerieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 385—92. 10/2. [22/1.] Lwow. Techn. Hochsch. Lab. f. allgem. Chem.)

STELZNER.

Guido Bargellini, *Kondensation von Flavindulin mit Methylenverbindungen*. Kurzes Ref. nach FR. SACHS u. Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1742; C. 1905. I. 1656). Das in der von SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3073; C. **99**. I. 267) für das Chlorhydrat angegebenen Weise bereitete Bromhydrat von Flavindulin und Desoxybenzoin schm. bei ca. 220°. Die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch viel W. gelb. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 589—97. 5/2. 1906. [17/6. 1905.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Breslau.

F. A. Norton, *Rohgluten*. Rohgluten besteht zu ca. 75% aus wirklichem Gluten (Gliadin und Glutinin) u. enthält außerdem eine kleine Menge Nichtgluteneiweiß, Fett, Stärke, Faser und andere Nichtweißsubstanz. — Das Verhältnis des Rohglutengehalts zum Gesamtprotein ($N \times 5,7$) wechselt mit dem Charakter des Mehles. Bei geringwertigem Mehl ist der Gehalt an Rohgluten größer, als der Gesamtproteingehalt, bei Patentmehlen nahezu derselbe und bei Weizengrütze kleiner. — Da „Rohgluten“ ein Gemisch von Reingluten mit verschiedenartigen Nichtprotein-substanzen bezeichnet, erklärt sich das wechselnde Verhältnis des Gehaltes einer Mehlsorte an Rohgluten zum Gesamtproteingehalt derselben daraus, daß die Mehlsorten in bezug auf ihren Gehalt an N-Verbb. u. Nichtproteinen verschieden sind. — Rohgluten ist deshalb eine sehr ungenaue Bezeichnung des Glutengehalts eines Mühlenprod., u. seine Best. hat nur geringen Wert für die Beurteilung von Mehlen. — Die Ermittlung des Verhältnisses des Gliadins zum Gesamtprotein ($N \times 5,7$) durch Best. von Gesamt-N u. Gliadin-N scheint die einfachste der vorhandenen Methoden zur Best. des Glutengehalts u. zur Charakterisierung des Glutens für die Beurteilung von Mehlen u. Mühlenprod. zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 8—25. Jan. South Dakota Exp. Stat. Chem. Lab.)
ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

Berthelot, *Über die Existenz unlöslicher Kaliumverbindungen in dem Stamm und der Rinde der Eiche*. (Vgl. S. 142. 476. 767.) Zus. der bei 110° getrockneten *Eichenrinde* (100 g organische Substanz + 3,1 g Mineralsubstanz minus CO_2): C 54,8%, H 6,2%, N 1,1%, O 37,9%. Maceration mit W. in der Kälte lieferte 97,4% unl., 2,6% l. Substanz. Zus. der l. Substanz: Organische Substanz C 52,4%, H 5,6%, N 2,55%, O 39,45%, Mineralsubstanz: SiO_2 1,86%, K_2O 4,18%, CaO 3,48%, Asche mit CO_2 16%. — Die unl. Substanz enthielt auf 100 g organische Substanz (Zus.: C 54,4%, H 6,2%, N 1,1%, O 38,3%) an Mineralsubstanz: SiO_2 0,85%, CaO 1,78%, K_2O 0,01%, Verschiedenes 0,36 = 3 O + CO_2 . Das K ist demnach fast ausschließlich im l. Teil enthalten. — Bei der doppelten Umsetzung mit K- und Calciumacetat zeigten die Mengenverhältnisse des unl. CaO u. K_2O keine oder äußerst schwache Veränderungen. — *Eichenstamm*. Der von der Rinde befreite Stamm der Eiche, bei 110° getrocknet, lieferte auf 100 g organische Substanz 0,48 g Mineralsubstanz (minus CO_2). Zus. der organischen Substanz: C 48,2%, H 6,25%, N 0,22%, O 45,33%; auf 100 g davon kommen von Mineralsubstanzen: SiO_2 0,24%, CaO 0,11%, K_2O 0,06%, Verschiedenes 0,07%. — Maceration mit k. W. liefert im l. Teil auf 100 g organische Substanz (Zus.: C 51,4%, H 4,8%, N 0,6%, O 43,2%) an Mineralsubstanzen 7,95 g + CO_2 (SiO_2 1,07%, K_2O 3,0%, CaO 1,83%, Verschiedenes 2,05%), im unl. Teil auf 100 g organische Substanz (Zus.: C 48,5%, H 6,3%, N 0,17%, O 45,03%) an Mineralsubstanzen: 0,3 g + CO_2 (SiO_2 0,26%, K_2O 0,05%, CaO 0,05). Verss. bei doppelter Umsetzung zeigen, daß die S., die befähigt ist, unl. Kaliumverbb. zu bilden, wenn überhaupt, nur in

schwachen Mengen in dem Stamm der Eiche vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 313—16. [5/2.])

RONA.

A. Ulander u. B. Tollens, Untersuchungen über die Kohlehydrate der Flechten.

Die neueren Unterss. über die Bestandteile der Flechten befassen sich mehr mit den sogenannten Flechtensäuren als mit den Kohlehydraten. Die Vf. haben sieben Flechten und einen Pilz auf das Vorkommen von Kohlehydraten, insbesondere von den in W. unl., aber durch Hydrolyse zugänglichen, nach folgendem Verf. geprüft. Zur Entfernung der Flechtensäuren wurden die Flechten einen Tag mit einer K_2CO_3 -Lsg. in der Kälte digeriert. Der abgepresste und mit W. gewaschene Rückstand wurde mit W. 1—2 Stdn. zur Extraktion der in W. l. Kohlehydrate gekocht, die durch Füllen mit A., Ausfrieren, Digerieren mit A. u. Trocknen über H_2SO_4 als Pulver erhalten wurden. Die in h. W. unl. Anteile wurden dann durch 6—10-stdg. Erwärmen mit 5—8%ig. H_2SO_4 im Wasserbade hydrolysiert. Die H_2SO_4 -Lsgg. wurden mit $CaCO_3$ neutralisiert und die von Gips befreiten Lsgg. zum Sirup eingedampft, in welchem nach Entfernung der Gummisubstanzen und zwar durch Digerieren mit A. (vgl. dazu MÜTHER, TOLLENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 298; C. 1904. I. 647), die Glucosen nachgewiesen wurden. Galaktose u. bisweilen auch Glucose kristallisierten zum Teil direkt; zum Teil wurden sie, wie es bei der Mannose stets der Fall war, mit Hilfe von Phenylhydrazinen (DE WET, Z. f. Zuck.-Ind. 75. 794; C. 95. II. 862. OLLENDORF, RUFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3234; C. 1900. I. 19) gewonnen. Auf Pentosan und Methylpentosan wurde durch Dest. des ursprünglichen, mit K_2CO_3 behandelten Materials mit HCl (D. 1,06) geprüft.

Isländisches Moos, *Cetavia islandica*. Der wss. Ausgang enthält *Lichenin*. Die Hydrolyse des in W. unl. Rückstandes lieferte viel *d-Glucose* neben *d-Mannose* und *d-Galaktose*. — *Pentosan* und *Methylpentosan* sind in der Flechte enthalten. — Fruktose scheint nicht vorzukommen (vgl. ESCOMBE, Ztschr. f. physiol. Ch. 22. 292; C. 97. I. 89). — Renntiermoos, *Cladonia rangiferina* L. u. var. *alpestris*. Beim Auskochen mit W. wird kein *Lichenin* erhalten. — Die Hydrolyse mit H_2SO_4 gibt sehr wenig *d-Glucose*, viel *d-Mannose* und reichlich *d-Galaktose*. — *Pentosan* und *Methylpentosan* sind vorhanden. — *Stereocaulon pascale*. Die Flechte gibt an k. W. nur Spuren Substanz ab. — Durch Hydrolyse wurden *d-Mannose* und *d-Galaktose*, keine Glucose erhalten. — *Pentosan* u. *Methylpentosan* sind vorhanden. — *Peltigera aptosa* L. Die Flechte gibt an sd. W. fast nichts ab. — Bei der Hydrolyse lassen sich *d-Galaktose* und *d-Mannose*, keine Glucose nachweisen. — *Pentosan* u. *Methylpentosan* sind vorhanden. — *Evernia Prunastri* L. (STÜDE, LIEBIGS Ann. 131. 241). Aus dem wss. Auszug der Flechte wurde durch Füllen mit A. usw. das *Evernin* als grauweißes Pulver erhalten; $[\alpha]_D = \text{ca. } +138^\circ$; gibt bei der Hydrolyse Glucose, mit HNO_3 Schleimsäure, mit HCl Pentosanr. — Bei der Hydrolyse liefert der in W. unl. Rückstand viel *d-Galaktose* und wenig *d-Mannose*. — *Pentosan* und *Methylpentosan* sind vorhanden. — *Bartflechte*, *Unea barbata* L. (ROCHLEDER, HELDT, LIEBIGS A. 48. 11.). Das aus dem wss. Extrakt isolierte *Usnin* ist dem *Lichenin* sehr ähnlich, liefert durch Hydrolyse *d-Glucose*, aber auch etwas Schleimsäure; bei der Dest. mit HCl entstehen erhebliche Mengen Furfurol u. Methylfurfurol. — Die Hydrolyse des Rückstandes ergibt viel *d-Glucose*, sowie *d-Mannose* u. *d-Galaktose*. — Ferner wurden *Pentosan* u. *Methylpentosan* erhalten. — *Cornicularia aculeata* Sch. Die Flechte gibt beim Kochen mit W. ein licheninartiges Pulver, durch Hydrolyse *d-Galaktose* u. *d-Mannose*, beim Dest. mit HCl Furfurol und Methylfurfurol. — *Bulgaria inquinans* L. Der Pilz lieferte mit sd. W. ein graues Pulver, das bei der Hydrolyse *d-Glucose* gab. — Bei der Hydrolyse des Rückstandes wurden *d-Galaktose* und *d-Mannose* erhalten. — Ferner gab der Pilz Furfurol und Methylfurfurol.

Nach ihrem Verh. gegen sd. W. u. bei der Hydrolyse können die untersuchten Flechten in 2 Gruppen geteilt werden. Die erste Gruppe, die des isländischen Mooses, umfaßt die Flechten, welche an sd. W. Lichenin oder diesem ähnliche Stoffe abgeben und bei der Hydrolyse leicht viel d-Glucose neben weniger d-Mannose und d-Galaktose liefern. Die zweite Gruppe, die der Rentierflechte (*Cladonia rangiferina*, *Stereocaulon pascale*, *Peltigera aptosa*), besteht aus den Flechten, die an sd. W. keine licheninartigen Stoffe abgeben, sich schwerer hydrolysieren und dann als Hauptprodd. Mannose und Galaktose neben geringeren Mengen Glucose geben. Unterschiede in den Hydrolysierungsprodd. beider Gruppen bestehen demnach nur in quantitativer Hinsicht. — In beiden Gruppen finden sich Pentosane und Methylpentosane. — Die Rückstände bei der Hydrolyse werden hauptsächlich aus Zellulose bestehen; doch ist nach einigen Stickstoffbest. Chitin nicht ausgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 401—9. 10/2. [16/1.]. Göttingen. Agrikulturchem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

M. Rakusin, *Über das Verhalten der wichtigsten Pflanzenöle gegen das polarisierte Licht.* (Chem.-Ztg. 30. 143—45. 17/2. Moskau. Chem.-bakt. Inst. von M. B. WERMEL. — C. 1905. II. 523.) BLOCH.

A. Fernbach, *Einfluss der Reaktion des Mediums auf die Aktivität der Diastasen.* Vf. betont, angeregt durch die kürzlich erschienene Mitteilung von L. MAQUENNE u. E. ROUX (S. 550), daß er wiederholt auf den großen Einfluss der Rk. des Mediums auf die Wirksamkeit der Diastasen hingewiesen hat. Das vom Vf. gefundene Optimum bei genau neutraler Rk. gegen Helianthin (während die genannten Autoren das Optimum bei deutlich alkal. Rk. gefunden haben) ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß MAQUENNE u. ROUX die Einw. einer großen Menge von Malzextrakt auf eine geringe Menge Stärke untersuchten, während Vf. eine sehr geringe Menge Diastase auf sehr viel Stärke einwirken ließ. Bezüglich der günstigen Wrkg. des Säurezusatzes auf den Gang der Verzuckerung war Vf. der erste, der diese auf die Umwandlung der störenden einfach sauren Phosphate in die begünstigenden zweifach sauren Phosphate zurückführte. Die Wichtigkeit der Rolle der Rk. gegen Helianthin ist nicht nur auf die Verzuckerung der Stärke durch die Diastase beschränkt. So ist sie auch bei der Wrkg. des proteolytischen Enzyms des Malzes nachgewiesen (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1783; C. 1900. II. 391 und C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 293; C. 1900. II. 586). Auch bei den Unterss. gemeinschaftlich mit Wolf über die Amylokoagulase ist auf die große Wichtigkeit der Rk. Rücksicht genommen worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 285—86. [29/1.*].) RONA.

Alonzo Englebert Taylor, *Über die Löslichkeit der Harnsäure im Blutserum.* Die Löslichkeit der Harnsäure im Blutserum ist, wie Verss. des Vfs. zeigen, etwa 40 mal größer als im W., d. h. 1 Teil ist in etwa 1000 Thn. Blut l. Die Leitfähigkeit des Blutes wird durch Zusatz der Harnsäure nicht verändert, seine Rk. ebenfalls nicht. Die Harnsäure befindet sich im Blute in Form einer komplexen Molekularverb. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 177—83. Jan. 1906. [16/11. 1905].) RONA.

Emil Cavazzani, *Über die Anwesenheit einer mucinartigen Substanz im Humor aqueus des Ochsens.* Humor aqueus und vitreus haben eine verschiedene Viskosität. Sie dürften deshalb einen verschiedenen Gehalt an Kolloiden besitzen. Es gelang Vf. nicht, mit Sicherheit Mucin im Humor aqueus aufzufinden. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 849—51. 10/2. Ferrara. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN

C. A. Herter, *Über das Verhältnis zwischen Skatol und der p-Dimethylaminobenzaldehydreaktion des Urins*. Die von EHRlich angegebene Rk. (Medizinische Woche 1901. Nr. 15) — Rotfärbung des Harnes auf Zusatz von p-Dimethylaminobenzaldehyd in saurer Lsg. — wird hauptsächlich auf Anwesenheit von Skatol oder Skatolderivaten im Harn zurückgeführt. Die Absorption von Skatol vom Darm aus ist wohl die allgemeine Ursache der Aldehydreaktion. — Subkutane Injektion von Tryptophan bei Affen erhöhte ebenfalls die Rk. mit dem EHRlich'schen Aldehyd im Urin. In einem Falle war die Indikanrk. auch vermehrt. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 251—56. Jan. 1906. [16/11. 1905].) RONA.

Arthur Scheunert und Georg Illing, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Größe der Speichelsekretion und ihrer Abhängigkeit von der physikalischen Beschaffenheit der Nahrungsmittel*. Zur Beobachtung des Einflusses verschiedenartiger Nahrungsmittel auf die Menge des sezernierten Speichels wurde an zwei Pferden die Ösophagotomie ausgeführt. Das aus dem oralen Ende der Speiseröhre herausfallende eingespeichelte Futter wurde gewogen. 500 g Hafer wogen nach dem Abschlucken 1460 g, 500 g Heu 3000 g. Ein Gemisch von 300 g Hafer und 100 g Häcksel wog nachher 1480 g, 300 g Mais 870 g. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 853—56. 10/2. Dresden. Physiol. Inst. d. k. sächs. tierärztl. Hochschule.) ABDERHALDEN.

A. Schittenhelm und A. Bodong, *Beiträge zur Frage der Blutgerinnung mit besonderer Berücksichtigung der Hirudinwirkung*. Hirudin aus Blutegelextrakt hebt die Blutgerinnung auf. Vf. interessierte die Frage, auf welche Phase des komplizierten Gerinnungsprozesses das Hirudin einwirkt. Sie zeigten zunächst, daß bei Zusatz von Gewebssaft zum Hirudinplasma eine gerinnungsfördernde Einwrkg. stattfindet. Es bestehen genaue quantitative Beziehungen zwischen der Menge des Hirudins und der Menge der zugeführten Kinase. Setzt man an Stelle des Gewebssaftes Blutplättchen zu, so verläuft die Gerinnungsbeschleunigung ungefähr in demselben Sinne, nur bedarf es verhältnismäßig viel größerer Mengen Blutplättchenaufschwemmung, um die Hirudinwrkg. zu paralisieren, und auch dann verläuft die Rk. langsamer. Verss. mit Fibrinogenlsgg. ergaben, daß Zufuhr von Gewebssaft und Plättchenaufschwemmung die Hirudinwrkg. nicht aufhebt. Es hat somit weder die Kinase, noch das Thrombogen als solches einen direkten Einfluß auf das Hirudin, sondern ein noch unbekannter Körper des Plasmas. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 217—44. 8/2. Göttingen. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Helen Baldwin, *Acetonurie nach Chloroform- und Ätheranästhesie*. In 70%, der untersuchten 41 Fällen konnte in den ersten 24 Stdn. nach der Chlf.- oder Ätheranästhesie im Harn Aceton mittels der Jodoformrk. nachgewiesen werden. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 239—49. Januar 1906. [20/11. 1905.] New-York. Lab. des Dr. C. A. HERTER.) RONA.

A. Gizelt, *Über den Einfluß des Alkohols auf die sekretorische Tätigkeit der Pankreasdrüse*. Vf. arbeitete mit Hunden mit chronischer Pankreasfistel. 15 bis 30 Min. nach der Einfuhr verschieden großer Dosen von A. verschiedener Konzentration beobachtete Vf. eine bedeutende Steigerung der Sekretion von Pankreassaft. Die sekretionserregende Wrkg. des A. hält in der Regel 3—5 Stunden an. Der A. zeigt denselben Einfluß, wenn er subkutan oder in den Magen eingeführt wird. Er verliert ihn bei seiner Einführung in das Duodenum und in den Mastdarm, wenn die Nn. vagi durchschnitten werden. $\frac{1}{10}$ -n. HCl regte die Sekretion des Pankreas bei ihrer Eingabe in das Duodenum noch an. Der A. wirkt event. auf die sekretorischen Nervenzentren des Pankreas (vgl. S. 484). (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 851—53. 10/2. Lemberg. Pharm. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

A. Loewy, *Bemerkungen über experimentelle Störungen des Eiweißabbaues. Blausäure* bewirkt Störung des Eiweißstoffwechsels. Sie kommt durch Ausscheidung von Aminosäuren im Harn zum Ausdruck. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 857—58. 10/2.)

ABDERHALDEN.

Francis Gano Benedict, *Ausscheidung stickstoffhaltigen Materials durch die Haut*. Die Verss. ergeben, daß auch in der Ruhe meßbare Mengen (im Durchschnitt 0,071 g pro Tag) stickstoffhaltiger Körper durch die Haut ausgeschieden werden. Die Natur dieser ist noch nicht untersucht; zum großen Teil bestehen sie wohl aus Harnstoff u. NH_3 . Die angegebene Zahl muß wegen NH_3 -Verlust infolge Zers. als die untere Grenze angesehen werden. Bedeutend größer war die N-Ausscheidung durch die Haut während Muskelarbeit: in einem Vers. bei mäßiger Arbeit 0,13 g pro Stunde, bei einem anderen bei bedeutender Arbeitsleistung 0,22 g pro Stunde. Bei Stoffwechselverss. muß dieser Weg der N-Ausscheidung beachtet werden. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 263—70. Jan. 1906. [22/11. 1905.] Chem. Lab. der Wesleyan-Univ.)

RONA.

J. B. Thomas, *Die Wirkung verschiedener chemischer Substanzen auf Amöbenkulturen*. Borsäure, Eucalyptol, Ichthyol, Cassiaöl und Quassiainfus haben keine Wrkg. auf das Wachstum der Amöbe; Gerbsäure (1%), Kupfersulfat (1 : 2000), Kaliumpermanganat (1 : 4000), Chininsulfat (1/100) haben einen mäßigen Einfluss innerhalb 30 Min.; Benzoylacetylperoxyd, Succinylperoxyd (1/100), Kaliumpermanganat (1 : 2000), Chininsulfat (1 : 500), Silbernitrat (1 : 2000), Argyrol (1 : 500), Protargol (1 : 500) hemmten das Wachstum der Amöbe innerhalb 30 Min. sehr bedeutend. (Dep. of the Interior Bureau of Government Laboratories Manila. Nr. 32. 17—29. Juni 1905. Benguet. Sep. v. Vf.)

RONA.

Günther, *Einiges über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Wirkung der Arzneikörper*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die zwischen Wrkg. und chemischer Konstitution der Arzneistoffe bestehenden Beziehungen und erläutert dieselben durch mehrere Beispiele. (Pharm. Post 39. 54—56. 28/1. Wien.)

DÜSTERBEHN.

L. Camus, *Wirkung des Hordeninsulfates auf die löslichen Fermente und die Mikroben* (vgl. S. 566, 693). Die Wrkg. des Pepsin, Trypsin und des Labfermentes wird durch Hordeninsulfat gehemmt. Dieser Antagonismus ist jedoch nur ein indirekter und beruht auf dem prädominierenden Einfluss der einen der beiden Substanzen auf den koagulablen Körper. Invertin, Maltase, Lipase werden von Hordeninsulfat nicht beeinflusst. — Was die antiseptische Wrkg. des Hordeninsulfats anlangt, so ist das Wachstum von *B. Coli* und *Vibrio Massouah* in Kulturen mit 4%, *B. Eberth* und *Vibrio Finkler-Prior* in solchen mit 5% des Sulfats gehemmt. (C. r. d'Acad. des sciences 142. 350—52. [5/2.*])

RONA.

M. Cloetta, *Über die Ursache der Angewöhnung an Arsenik*. Vf. gewöhnte Hunde und Kaninchen an Arsen. Im Verlaufe einiger Monate gelang es, bei Kaninchen pro die auf eine Dosis von 30—38 mg zu kommen. Die Giftfestigkeit war bei Kaninchen und Hunden eine nur geringe, denn eine Steigerung der Dosis führte rasch zum Tode. Nach dem Aufhören der Arsenzufuhr zeigten sich keine Abstinenzerscheinungen. Weitere Verss. ergaben die interessante Tatsache, daß die Angewöhnung an eine bestimmte per os zugeführte Arsenmenge nicht vor einer tödlichen Vergiftung einer viel kleineren Dosis schützt, wenn das As_2O_3 subkutan einverleibt wird. Eine Betrachtung des durch die Nieren und durch den Darm ausgeschiedenen Arsens ergab, daß bei steigenden Arsendosen die Ausfuhr durch den Urin nicht entsprechend der angewandten Arsenmenge ansteigt. Die Gift-

festigkeit beruht auf einer verminderten Resorption des As_2O_3 . Am besten zeigt dieser Zusammenhang die folgende Übersicht:

Tagesdosen per os:	Im Urin ausgeschieden pro Tag:	Resorptions-%:
25 mg As_2O_3	5 mg	20 %
100 " "	2,3 "	2,3 %
500 " "	19,3 "	3,8 %
500 " " (2 Monate später)	9,7 "	1,9 %
2500 " "	6,2 "	0,25 %

(Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 196—205. 8/2. Zürich. Pharmak. Institut.)
ABDERHALDEN.

J. Tissot, *Die Chloroformmengen, die das arterielle Blut während der Anästhesie enthält, stehen nicht in direktem Verhältnis mit den hervorgerufenen Wirkungen* (cf. S. 692). Die Verss. führten zu dem im Titel angegebenen Ergebnis. Die Wrkgg. des Chlf. hängen vielmehr von der Chloroformmenge ab, die nach den Gesetzen der Diffusion von dem arteriellen Blut den nervösen Centren abgegeben wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 352—55. [5/2.*])
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. de la Coux, *Bakteriologische Kontrolle, Asepsis und Kurven der Mikrobenarbeit in der Brennerei*. Vf. weist auf die Bedeutung der Asepsis und der Sterilisation für eine rationelle Gärführung hin und zeigt an einigen praktischen, im Großen durchgeführten Beispielen, deren Ausführung und Verlauf eingehend beschrieben wird, daß die methodische Gärführung in sterilen Medien und unter Anwendung von passend ausgewählten Reinkulturen in der Praxis Ausbeuten an *Alkohol* liefert, die auch von den vervollkommenen gewöhnlichen Verff. bei weitem nicht erreicht werden. Die rationelle Anwendung der wissenschaftlichen Errungenschaften, die strenge Beobachtung aller bakteriologischen Kautelen und eine systematische Kontrolle aller Phasen des Prozesses sind die Grundlagen hierfür, deren Anwendung auch für alle anderen Industrien, welche sich die Tätigkeit von Mikroorganismen zu nutze machen, fruchtbringend sein dürfte. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 37—41. 21/1.)
MACH.

G. Gimel, *Vorgang der Anpassung von Hefen an die schweflige Säure*. Vergleichende Gärverss. mit gewöhnlicher und angepaßter Hefe in geeigneten, mit SO_2 versetzten Fll. haben zu folgenden Schlüssen geführt: Die Anpassung der Hefe äußert sich in der Zunahme der oxydierenden Kraft der Zelle. Das Protoplasma wird durch die Anpassung zur Sekretion einer oxydierenden Substanz angeregt. Indessen ist, wenn die Anpassung an SO_2 zum Ausdruck kommen soll, die Ggw. einer geeigneten nicht stabilen Mineralsubstanz oder eines leicht zersetzlichen Salzes notwendig. Im vorliegenden Fall wirkte K_2CO_3 günstig, Monocalciumphosphat nicht. Es muß auch eine Bindung von SO_2 durch die Hefezelle stattfinden, da der SO_2 -Gehalt der Asche bei der akklimatisierten Hefe viel größer war als bei der gewöhnlichen, doch stand die in der Asche gefundene SO_2 -Menge in entschiedenem Mißverhältnis zu der in der Fl. selbst enthaltenen. Nach allem läßt sich behaupten, daß für die Vergärung SO_2 -haltiger *Maischen*, wie Trauben- und Melassemaischen, die Anwendung akklimatisierter Hefen notwendig ist. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. 23. 669—72. Dezember 1905. Labor. f. Mikrobiologie im Inst. JACQUEMIN.)
MACH.

E. Jahn, *Myxomycetenstudien*. Die bei eingehenden Unterss. über die *Keimung der Sporen* gewonnenen Ergebnisse, nach denen die Keimungszeit besonders von dem osmotischen Drucke u. der Temperatur der umgebenden Fl., sowie vom Alter der Sporen abhängig ist, und nach denen manche Sporen nach vorübergehender Erwärmung, bezw. nach vorhergehender Austrocknung oder nach längerem Liegen in *Maltoselsg.* bedeutend besser keimten als vorher, führen Vf. zu der Annahme, daß das Unvermögen der Keimung vieler Sporenarten auf der Stabilität einer Muttersubstanz beruht, in der erst der eigentliche „Erweckungsstoff“ der Keimung enthalten ist. Dieser Stoff kann durch Befeuchten, durch erneutes Austrocknen u. durch die chemische Einw. verschiedener Substanzen abgespalten werden. Da anzunehmen ist, daß der osmotisch wirksame Stoff im neubelebten Plasma ein Zucker ist, da Glykogenkugeln in den Sporen und austretenden Schwärmern nachzuweisen sind, da Glykogen beim Abbau Maltose liefert, und diese, wie oben angegeben, so günstig wirkte, liegt die Vermutung nahe, daß der Erweckungsstoff, dessen Temperaturoptimum hoch über dem Optimum der anderen vitalen Funktionen des Myxomycetenplasmas liegt, ein *Enzym* ist, das aus Glykogen Maltose abbaut, also eine *Glykogenase*. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 23. 489—97. [13/12. 1905.] Berlin. Bot. Inst. d. Univ.) MACH.

Agrikulturchemie.

Wein, *Unter welchen Umständen wirkt eine Kalidüngung proteinvermindernd auf die Braugerste?* In einer unter gleichem Titel erschienenen Arbeit hat REITMAIR (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 863; C. 1905. II. 1821; vergl. auch S. 154 u. 494) auch eine frühere Abhandlung des Vfs. über den Einfluß der Düngung auf die *Braugerste* kritisiert. Gegen diese Kritik verwarft sich Vf., legt seinen Standpunkt ausführlich dar und wendet sich seinerseits gegen die von REITMAIR aus seinen Unterss. gezogenen Schlußfolgerungen, die nicht als einwandfrei hingenommen werden können. (Z. f. ges. Brauw. 29. 60—66. 26/1. Weißenstephan.) MACH.

Heinr. Herweg, *Zur Beurteilung sogenannter Futterwürzpulver*. Vf. bespricht auf Grund von anderer Seite veröffentlichter Analysen das THORLEYSche Viehfutter, das Präparat *Champion-Spice*, *Lactina*, *Bowick*, *Bauernfreude*. In allen derartigen Mitteln werden Grundstoffe ganz übermäßig überzählt, ohne daß die in den reklamehaften Anpreisungen in Aussicht gestellten Vorteile bei der Verfütterung eintreten. Wer sein Vieh schlecht füttert, wird auch durch Anwendung der Futterwürzpulver keinen höheren Ertrag erzielen u. dem, der gutes u. wohlschmeckendes Futter seinen Tieren verabreicht, nützen sie nichts. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 81—87. Febr. Bonn-Poppelsdorf. Inst. für Tierzucht u. Molkereiwesen der Königl. Landw. Akademie.) WOX.

M. Hindhede, *Fütterung von Milchkühen*. Vf. berichtet über sehr umfangreiche dänische Fütterungsverss., die an erster Stelle dem Nachweis galten, in wie weit sich Körnerfutter, gleiche Teile Hafer und Gerste, bei Milchkühen durch Rübenfütterung ersetzen lasse. Alle Verss. ergaben übereinstimmend das sehr überraschende Resultat, daß praktisch 1 Pfund Rübentrockenstoff immer 1 Pfund Korn ersetzen kann, selbst wo das Futter sehr wenig Eiweiß enthält. Besonders interessant waren die Verss., bei denen absichtlich nebenher nur geringe Eiweißmengen gereicht wurden. Die kleine Eiweißmenge hat nicht den geringsten Einfluß gehabt auf die spätere Milchergiebigkeit der Kühe, und obwohl in der Milch mehr Eiweiß fortging, als nach den üblichen Verdauungsfaktoren verdauliches Eiweiß eingeführt worden war, zeigten die Kühe keine Abmagerung oder sonstige Änderung

ihres ursprünglichen Zustandes. Vf. führt diese auffällige Erscheinung darauf zurück, daß die jetzigen Verdauungskoeffizienten und die Ansichten über die für das Erhaltungsfutter nötigen Mengen irrig sind, und kommt zum Schluß, daß zunächst die bisher angewandten Koeffizienten sich zu allererst nach dem Nährstoffverhältnis richten und deshalb einen falschen Begriff von der wirklichen Verdaulichkeit des Eiweißes geben.

Sodann werden die KELLNERSchen Fütterungsverss. mit Aminin, insbesondere Asparagin (Z. f. Biolog. 39) kritisch durchgesprochen und aus ihnen etwas andere Schlüsse gezogen, als wie KELLNER sie gezogen hat. KELLNER schloß, daß bei dem eiweißreichen, für Produktionszwecke zur Verwendung kommenden Rationen das in denselben enthaltene Asparagin eine den Eiweißansatz befördernde Wrkg. zumeist nicht erkennen läßt, eine solche vielmehr nur äußert, wenn bei sonst ausreichender Nahrung großer Eiweißmangel besteht, oder, wie im Erhaltungsfutter bei Stallruhe, an sich wenig Eiweiß gereicht wird. Vf. führt die geringe Ausnutzung des Asparagins darauf zurück, daß die Tiere schon vorher mehr als genug Eiweiß erhalten hatten und daher nicht mehr brauchen konnten. Die neueren Verss. zeigen dagegen ganz unverkennbar, daß bei reichlicher Kohlenhydratnahrung Asparagin- und selbst Ammoniak-N in die Fleischproduktion übergeht, beide also Eiweiß ersetzen können. Die Milchmenge richtet sich nicht nach der Eiweißmenge im Futter. Dagegen richtet sich der Harn-N ganz besonders, ja, man kann wohl sagen allein, nach dem Eiweiß im Futter. Vf. ist der Überzeugung, daß in Deutschland noch viel zu viel Eiweiß gereicht wird, er hält 2 Pfund Kuchen und ca. 80 Pfund Rüben (außer Heu und Stroh) als passende Norm für eine Produktion von 20—25 Pfund Milch. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 49—78. Febr. Skanderborg.)

WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. E. Bradley, *Untersuchung einiger Oregonbiberbauböden*. Die Biberbauböden (der Name rührt daher, daß Biber durch Dammbauten einen wesentlichen Einfluß auf die B. dieser Anschwemmungen ausüben), bestehen, wenn sie jungfräulich sind, hauptsächlich aus organ., torfartigem Material. Vf. berichtet über eine chem. Unters. solcher Böden vom Oregon. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 64—65. Jan. Forest Grove. Oregon. Pacific Univ.)

ALEXANDER.

Allerton S. Cushman, *Eine Untersuchung über Gesteinszersetzung durch den Einfluß des Wassers*. Schon früher hat Vf. festgestellt, daß Gesteinspulver sofort durch W. eine Zers. erfährt, so daß empfindliche Indikatoren eine alkal. Rk. anzeigen. ROGERS fanden, daß durch W. $\frac{1}{3}$ —1% Mineral gel. werden, STORER hat danach berechnet, welche bedeutenden Mengen Kali dadurch aus dem Gestein entbunden werden, indem er auf die Wichtigkeit dieser Erscheinung für die Ackerwirtschaft hinwies. Vf. hat gepulverten Orthoklas mit W. untersucht und bei der Einw. von 100 g W. : 25 g Gesteinspulver 0,024 g Alkali herausgelöst. Beträchtlichere Mengen gehen in Lsgg. von NH_4Cl (einem Elektrolyten), was damit zusammenhängt, daß Kolloide negativer Natur geneigt sind, Basen festzuhalten, daß ihre Wrkg. aber durch Elektrolyte parallelisiert wird. Die auffallende Erscheinung, daß die Rk. mit W. sofort eintritt und sofort zu Ende kommt, ist jedenfalls auf Umhüllung der reagierenden Teilchen mit den Rk.-Prodd. zurückzuführen. Um das zu beweisen, hat Vf. endosmotische Verss. mit demselben Material, das immer wieder von neuem mit W. verrührt wurde, vorgenommen. In einer anderen Versuchsreihe stellte Vf. dadurch, daß er das extrahierte Material von neuem in einer

Mühle zerrieb, fest, daß das Alkali durch unmittelbare Wrkg. des W. frei wird und ursprünglich kein freier Bestandteil des Gesteinspulvers ist. Während eine erste Extraktion des Minerals 0,024% Alkali ergab, wurden bei der Endosmose dagegen 0,16% erhalten wahrscheinlich wegen der Ggw. von kolloidalem Al-Silikat. Vf. weist darauf hin, daß die elektrische Endosmose Aussicht gebe, die quantitativen Verhältnisse nach der von BREDIG und Graf SCHWERIN aufgestellten Formel zu studieren. Er spricht seine Überraschung aus, daß diese Methode überhaupt so wenig Anwendung zur *Trennung von Alkalien und SS.* von kolloidalen, schleimigen Stoffen gefunden hat. Für das vorliegende Problem scheint das Verf. von großem Nutzen zu sein. (Chem. News 93. 50—53. 2/2.) MEUSSER.

Eugen Ackermann, *Technisch-mineralische Erforschung in Dahomey.* In Dahomey gibt es an der Mündung von Flüssen Lagunen mit hohem NaCl-Gehalt des W. (aus dem Meerwasser), eine zur Ziegelfabrikation wenig geeignete, tonartige Erde (mit Fe₂O₃ und viel SiO₂), Feldspat, Glimmer, der aber zu kleinblättrig zur industriellen Verwendung ist, Kaolin, der zum Anstreichen benutzt wird, Eisenmineralien und Schlackenablagerungen, und Kalkstein; Kohle (außer schlechtem Torf), Metalle u. Edelsteine fehlen bis jetzt; von Halbedelsteinen sind nur schlechte Granaten gefunden worden. Der Boden ist für das W. sehr durchlässig. Die wichtigsten Lager der geologischen Perioden fehlen ganz. (Chem.-Ztg. 30. 62 bis 63. 24/1.) BLOCH.

Analytische Chemie.

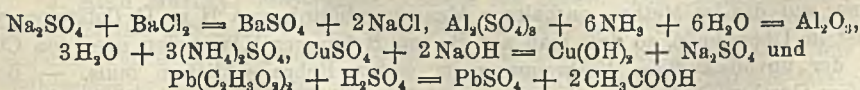
H. Gillot u. A. Grosjean, *Anwendung der pyknometrischen Methode zur Bestimmung des Gewichts und des Volumens von in Flüssigkeiten suspendierten Niederschlägen.* Bedeutet P das Gesamtgewicht der Mischung (Nd. + Mutterlaugen), D die D. dieser Mischung, V das Gesamtvolumen, p das Gewicht des gebildeten Nd., p' das Gewicht des Filtrats, v das Volumen des Nd., v' das Volumen des Filtrats, d die D. des Niederschlags und d' die D. des frei abfließenden Filtrats, so ist $p = (D - d')V \times k$, worin k eine für jeden Körper leicht zu bestimmende Konstante bedeutet, nämlich das Gewicht des Nd. entsprechend der Differenz der D. zwischen der Mischung u. dem Filtrat für ein gegebenes Volumen v . Nach der Gleichung:

$k = \frac{p}{(D - d')V}$ wird sie um so kleiner, je größer die D. des Nd. ist. Ist diese un-

bekannt, so läßt sie sich leicht bestimmen. Da $v = V - \frac{P - p}{d'}$, so ist $d =$

$\frac{p}{V - \frac{P - p}{d'}}$. In dieser Weise läßt sich durch einfache pyknometrische Bestst. das

Volumen von Ndd. im Entstehungszustande ermitteln. Bei den Rkk.:



ist die Absorption durch den Nd. gleich Null, und man kann annehmen, daß die Zus. des frei ablaufenden Filtrats die wahre Zus. der den Nd. im Moment seiner B. umgebenden Mutterlauge angibt. Für eine Mischung, die 1 Vol. eines l einnimmt, und aus der sich ein Nd. von etwa 10 g Gewicht abscheidet, beträgt der Fehler für 10 g des Nd. beim:

PbSO ₄	D.	6,29	± 0,018	ccm (Mittel von 4 Verss.)
BaSO ₄	D.	4,40	± 0,042	„ (Mittel „ 15 Verss.)
CuO, 2H ₂ O	D ¹⁵ .	3,08	± 0,126	„ (Mittel „ 4 Verss.) ¹⁾
Al ₂ O ₃ , 3H ₂ O	D ¹⁵ .	2,46	+ 0,184	„ (Mittel „ 4 Verss.)
CaC ₂ O ₄	—	—	+ 0,527	„ (Mittel „ 5 Verss.)

¹⁾ Dieses Hydrat ist bei Ggw. von etwas Zucker in sehr verd. Lsg. beständig.

Außer bei der Rk. $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, worüber noch weitere Unterss. erforderlich sind, hat in allen anderen Fällen die B. des Nd. zu keiner Absorption des gel. oder lösenden Körpers und der aus der gefundenen D. des Filtrats berechnete Wert k entspricht dem, der aus der theoretischen D. berechnet worden. Bezüglich der Einzelheiten der Unterss. wie auch der Erniedrigung des Koeffizienten k bei der Zunahme der D. muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 190—211. Juli. [26/7.] 1905.)

ROTH-Breslau.

M. Dennstedt und F. Hafsler, *Vereinfachte Elementaranalyse für die Untersuchung von Steinkohlen*. (Vgl. Chem.-Ztg. 29. 52; Z. f. angew. Ch. 18. 1134; C. 1905. I. 627; II. 917 u. S. 81.) Zur Analyse der Steinkohlen benutzt man das S. 82 (Fig. 4) abgebildete Einsatzrohr a , wodurch unter Anwendung des Doppelgestelltes (Modell DENNSTEDT-KLÜNDER) leicht u. schnell 2 Verbrennungen gleichzeitig und 6—8 in einem Tage sich durchführen lassen. Das Zurückwägen der Schiffchen ergibt genaue Aschenbestst., u. durch Feststellung des Eisen-, Schwefelsäure-, Kalkgehaltes und des in HCl unl. Rückstandes in der Asche vervollständigt man die Schwefelbest. aus den Absorptionsschiffchen und erfährt die vorhandene Menge Schwefelkies u. Gips, somit alle für den Gastechner interessanten Daten. Von den bisher fühlbaren Fehlerquellen ist bei der Anordnung der Vff. die eine (ungenügende Absorption der schwefligen und salpetrigen S.) durch Schiffchen mit angemessen erhitztem, dann absolut sicher wirkendem Bleisuperoxyd vermieden. Zur Aufklärung der zweiten Fehlerquelle, *Verbrennung des Methans*, leiteten die Vff. in ihrem Ofen mit doppelter Gaszuführung mit wechselnder Geschwindigkeit des Gas- und O-Stromes reines Methan, Gemische von Methan und H und endlich Leuchtgas über eine lange Schicht von glühendem CuO oder über stark erhitztes Platinblech, absorbierten die Verbrennungsprodd. in gewohnter Weise, leiteten die aus den Absorptionsapp. austretenden Gase nochmals über glühendes CuO oder Pt, erhitzen dieses sogar im elektrischen Ofen im Porzellanrohr auf 1200°, schickten die Gase nochmals durch Absorptionsapparate und bestimmten so die Menge des im ersten Rohr unverbrannt gebliebenen Gases. Auf diese Weise stellten sie fest, daß reines Methan bei der gewählten Anordnung niemals, weder über CuO, noch über Pt, vollständig verbrennt; die Menge des unverbrannten Gases ist um so größer, je größer der Sauerstoffüberschuß ist, und je langsamer die Verbrennung geleitet wird; sie ist im allgemeinen größer bei CuO als bei Pt. Die Mengen des in den zweiten Absorptionsapparaten gefundenen W. und der CO₂ stimmen nicht immer auf das im Methan enthaltene Mengenverhältnis von H zu C (letzterer ist meist im Überschufs), so daß man auf B. von H-ärmeren KW-stoffen oder von CO bei der unvollständigen Verbrennung im ersten Rohre schließen muß. — Bei großer Geschwindigkeit der Verbrennung mit möglichst der theoretischen O-Menge ist die Menge des Unverbrannten praktisch unwesentlich und einflußlos. Ist dem Methan H, oder, wie im Leuchtgas, H mit anderen brennbaren Gasen beigemischt, so wird die Menge des Unverbrannten herabgedrückt und schließlic = 0, wenn man schnell und mit nicht zu großem Überschufs an O verbrennt. Diese Beimengungen sind bei Verbrennung von Steinkohle stets vorhanden, u. es geht hierbei außerordentlich wenig unverbranntes Methan über das glühende Pt, wenn die

Vergasung von Anfang an eine flotte ist, wenn man ferner die Kontaktsubstanz wenigstens an einer Stelle, immer jedoch an dem der Substanz zugekehrten Ende, zur hellen Rotglut erhitzt; das erreicht man im Doppelofen am besten, wenn man den Spalt des darunter stehenden Brenners, der eine besonders starke Flamme geben muß, quer stellt; bei weniger günstig (als Pt) wirkendem CuO ist eine hellrotglühende Schicht von mindestens 15—20 cm notwendig.

Zur Ausführung der Unters. bringt man mit dem Einsatzrohr im Porzellanschiffchen etwa je 0,3 g einer guten Durchschnittsprobe lufttrockener Kohle in die mit drei Bleisuperoxydschiffchen im O-Strom getrockneten, mit den Absorptionsapparaten versehenen, im Doppelgestell liegenden Verbrennungsröhren, in denen die Kontaktsubstanz schon zum Glühen, der vordere Teil gleichmäßig auf etwa 320° erhitzt ist, schiebt das Einsatzrohr bis auf einige cm an das glühende Pt, entzündet gleichzeitig die hintere Flamme und erhitzt hier je nach der Zersetzlichkeit der betreffenden Kohle schwächer oder stärker; je gasreicher die Kohle ist, um so vorsichtiger muß erhitzt, um so länger das Einsatzrohr (vor der Einschnürung bis zu 15 cm) gewählt werden; erst nach genügend vorgeschrittener Verkokung soll sich gewöhnlich die Kohle selbst entzünden. Ist die Kohle gasarm, so ist eine sofort eintretende Entzündung ungefährlich. Entsteht bei gasreichen Kohlen am vorderen Ende des Einsatzrohres eine kleine Flamme, so muß man durch Zurücknehmen des hinteren Brenners und des Daches die Zers. so weit mäßigen, daß die kleine Flamme möglichst nur im Innern des Einsatzrohres brennt. — Ist die Vergasung der Kohle beendet, so verstärkt man den O-Strom; der Rückstand verbrennt darauf unter lebhaftem Aufglühen; man verfährt dann weiter, wie in der „Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse“, Hamburg, OTTO MEISSNER, 1903, angegeben; die eigentliche Verbrennung ist bei einiger Übung in etwa 1/2 Stde. beendigt.

Man kann im Doppelofen 2 Proben derselben Kohle gleichzeitig verbrennen u. bei niedrigem S-Gehalt das PbO₂ sämtlicher Schiffchen vereinigen u. gemeinsam extrahieren. — Um zu verhüten, daß nicht H₂SO₄ in den Verbrennungsröhren zurückbleibe, ist das erste PbO₂-Schiffchen bis auf etwa 6 cm der Kontaktsubstanz zu nähern und der vordere Teil des Rohres auf rund 320° zu erhitzen; die dazu nötige Höhe des Flämmchens stellt man einmal mit Hilfe eines eingelegten Thermometers fest. Bei sehr genauen Analysen spült man zur Einbeziehung der H₂SO₄, die vom Alkali des Glases zurückgehalten wird, die Röhren mit Einsatzröhren und Kontaktsubstanz mit W. aus u. vereinigt das W. mit der Extraktionsfl. des PbO₂. — Ist die Kohle sehr H-reich u. C-arm, entzündet sie sich sehr leicht, u. entwickelt sie lebhaft Gas, so wendet man doppelte O-Zuführung an. Diese ist auch für gewöhnliche Steinkohle brauchbar, ungeeignet aber bei Anwendung des Doppelofens; für diesen Fall ist daher das einfache Einsatzrohr vorzuziehen; für *Verbrennung von Koks* ist auch dieses überflüssig. (J. f. Gasbel. 49. 45—47. 20/1. Hamburg. Chem. Staatslab.)

BLOCH.

J. Alan Murray, *Mechanische Analyse von Böden*. Die gebräuchlichen Sedi-
mentiergefäße haben den Fehler, daß die in der Fl. verteilten Bodenteilchen einen
ungleich langen Weg bis zum Absitzen zurückzulegen haben, und daher nur un-
vollkommen getrennt werden. Vf. verwendet deshalb einen ca. 200 ccm fassenden
ERLENMEYERschen Kolben, dessen 2,3 cm weiter, flanschloser Hals mit einem genau
ebenso weiten 147 cm langen Glasrohr durch einen Kautschukschlauch gut anein-
anderstoßend verbunden ist. Man bringt 5 g lufttrockene Feinerde in verd. NH₃-
Lsg. verteilt in den Kolben, füllt ihn und das aufgesetzte Rohr vorsichtig mit
W., verschließt die Rohrmündung, kehrt den App. um, bringt die Mündung in eine
mit W. gefüllte Glaswanne, öffnet und stellt sofort ein kleines Porzellanschälchen
unter die Mündung, das nach bestimmten Zeiträumen durch eine andere ausge-

wechselt wird, wobei darauf zu achten ist, daß nichts aufgewirbelt wird. Die in den Schälchen abgesetzten Teilchen werden zur Trockne gebracht und gewogen. Bei bindigen Böden empfiehlt es sich, die feineren u. gröberen Teilchen zunächst dadurch zu trennen, daß man nach dem Einbringen der in verd. NH_3 aufgeschlämmten Feinerde in den Kolben 15 Min. stehen läßt, die Fl. abgießt u. zuerst die gröberen Teile, sodann die in der abgossenen Fl. enthaltenen, feineren Teile zusammen mit den vorher noch nicht abgesetzten Teile der angegebenen Behandlung unterwirft. Die Menge der sich nach längerer Zeit (7 Stdn.) nicht absetzenden Partikelchen wird schliesslich durch Eindampfen eines aliquoten Teiles der Gesamtflüssigkeit und Wägen des Rückstandes bestimmt. Bei den vom Vf. ausgeführten Verss. zeigten die Teilchen der einzelnen Fraktionen nur geringe Differenzen in ihren Dimensionen, auch Parallelbestst. lieferten gute Werte. Um eine gemeinsame Basis für den Ausdruck der Resultate zu erhalten, empfiehlt Vf., diejenigen Partikelchen zu vereinigen, die 1 cm der Fallhöhe nach 1, bezw. 5, 10, 20, 100, 400 Sekunden zurücklegen. (Chem. News 93. 40—42. 26/1.) MACH.

Em. Winssinger, *Kritische Bemerkungen zu den Siebvorschriften, insbesondere der Phosphate*. In den belgischen und französischen Vereinbarungen bezeichnet man ein Sieb mit Nr. 80, wenn 80 Fäden des Siebes auf einen französischen Zoll gehen. Es fehlt aber jede Vorschrift über Dicke und Art des Siebmaterials, wiewohl durch beide sehr erheblich die Menge des Absiebbaaren beeinflusst wird, sowie über die Dauer des Siebens. Vf. hält in dieser Hinsicht eine genauere Fassung der Vorschriften für dringend notwendig. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 143 bis 148. 22/5. 1905. Aiseau.) Wox.

Ludwig Schucht, *Analytisches aus der Superphosphatindustrie*. Nach einem kurzen Rückblick auf frühere Verff. der Wasserbest. im Superphosphat teilt Vf. eine neue „Alkoholmethode“ zur Wasserbest. mit, die bereits die Billigung der analytisch-technischen Kommission des Vereins Deutscher Düngemittelhersteller gefunden hat. Man zerreibt 2 g Superphosphat in einer Glasschale von 6 cm Durchmesser und Ausgufs durch ein Pistill mit 20 ccm absol. A., rührt während einer Stunde öfter um, dekantiert dann auf ein mit absol. A. entwässertes und gewogenes Filter unter Benutzung der Saugpumpe, bringt den Schaleninhalt aufs Filter, spült mit A. aus und wäscht mit Ä. nach, bis dem Filter aller A. entzogen ist. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenschranke bei 120° getrocknet, bis konstantes Gewicht erzielt wird (a), etwa 3 Stunden, wobei man erst schnell in den Exsikkator bringt, annähernd wägt, nochmals trocken und jetzt schnell auswägt. Filter mit Inhalt wird in einem Wägegöläschen im Trockenschranke bei etwa 40° vom Ä. befreit. Ist der Ä-Geruch verschwunden, so muß gewogen werden (b). $\% \text{H}_2\text{O} = 50 [2 - (a + b)]$. Von Fe- und Al-Salzen, sowie von organischer Substanz herrührende Trübungen im Filter stören nicht.

Vf.s Oxalatmethode zur Best. der freien S. im Superphosphat (Z. f. angew. Ch. 18. 1020; C. 1905. II. 512) wurde angefochten, weil sie gegenüber der direkten Titration zu wenig freie S. finden lasse. Vf. weist durch neue Analysen nach, daß die direkte Titration unrichtige und wechselnde Zahlen ergeben muß, andererseits die Oxalatmethode derartige Fehlerquellen nicht aufweist. Er knüpft daran theoretische Überlegungen über die Wrkg. des NaCl-Zusatzes bei der Oxalatmethode u. des Acetons bei der Auswasmethode. (Die Chem. Ind. 28. 505; C. 1905. II. 1294.) Der Vorschlag, die freie S. des Superphosphats durch ihre Inversionskraft auf Rohrzucker zu bestimmen, ist unbrauchbar, da die freie S. katalytisch wirkt, u. eine Proportionalität zwischen Säuremenge und reduzierter Zuckermenge nicht besteht.

Bei der Analyse der technischen *Kiesel-Fluorwasserstoffsäure* genügt die Gehaltsermittlung aus der D. nicht. Man wäge 50 ccm S. ab, fülle zum Liter und titriere 50 ccm mit $\frac{1}{2}$ n. Lauge h. unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung; 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Lauge = 0,0095 g F = 0,012 g H_2SiF_6 . Bei Ggw. von HF in der Kieselwasserstoffsäure titriere man die S. in einer Platinschale mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge einerseits und wäge den nach STOLBA durch KCl und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gefällten K_2SiF_6 -Nd. andererseits. Wenn keine freie HF vorhanden ist, so muß man bei der Titration des K_2SiF_6 2—3-mal soviel Natronlauge gebrauchen, als bei der unmittelbaren Titration der S. Methylorange ist als Indikator nicht so gut brauchbar wie Phenolphthalein.

Im technischen *Kieselfluornatrium* führt man die Wasserbest. am besten so aus, daß man 2 g Substanz im Platinschiffchen in eine Röhre einschiebt, 3 Stunden Luft von 100° darüberleitet und diese hinterher durch $\frac{1}{2}$ -n. Lauge gehen läßt. Zu dem Gewichte der trockenen Substanz wird dann die durch Zurücktitrieren der Lauge gefundene Menge S. (HCl, wenn NaCl Fällungsmittel gewesen ist) hinzuaddiert. Die freie S. titriert man direkt in 3 g mit Methylorange als Indikator. Zur Best. des Na_2SiF_6 ist die Methode HAUFFE die beste. Empfehlenswert ist die maßanalytische Methode, daß man 1 g Substanz in 150 ccm W. mit Phenolphthalein als Indikator h. bis zur bleibenden Rötung titriert. 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Lauge = 0,0235 g Na_2SiF_6 . Die vorhandene Menge freier S. ist in ccm $\frac{1}{2}$ -n. Lauge in Abzug zu bringen. Obiges Lösungsverhältnis ist innezuhalten, andernfalls decken sich die Resultate nicht mit der Fluorbest. (Z. f. angew. Ch. 19. 183—87. 2/2. 1906. [22/12. 1905]. Vienenburg.)

Woy.

O. Dony, *Einige neue Fortschritte der Elektroanalyse*. Vf. berichtet über die großen analytischen Erfolge, welche durch Einführung von Hg-Kathoden und rotierenden Elektroden erzielt worden sind. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 136—42. Mai. [15/3.*] 1905. Hainaut. Elektrochem. Lab. der Minenschule und des Polytechn.)

Woy.

Eduard Salm, *Kolorimetrische Affinitätsmessungen*. Durch Verdünnung von KOH oder HCl kann man eine Reihe von Standardlsgg. herstellen, deren H⁺-Ionengehalt sich nach fallenden Zehnerpotenzen von $2-5 \cdot 10^{-16}$ n. ordnet. Für jede dieser Lsgg. kann ein Indikator gefunden werden, der bei dem betreffenden H⁺-Gehalt einen Farbenumschlag erleidet. Vergleicht man die zu untersuchende Lsg. kolorimetrisch mit einer passend gewählten Standardlsg., so kann man die H⁺-Ionenkonzentrationen der erstere genau ermitteln. Dieses Verf. eignet sich besonders zur Affinitätsbest. zweibasischer SS., die bei starker Verdünnung ternär dissociieren, u. deren A_∞ daher nicht direkt bestimmt werden kann. Entsprechende Verfs. wurden mit *Oxalsäure*, *Weinsäure*, *Fumarsäure* und *Kampfersäure* angestellt und ihre Dissociationskonstanten in guter Übereinstimmung mit den OSTWALDSchen Werten gefunden.

Die Dissociationskonstante einer Indikatorsäure oder -base selbst kann auf folgende Weise bestimmt werden: sie ist nämlich gleich der H⁺-, bzw. OH⁻-Konzentration einer Lsg., die zur Hälfte dissociiert ist. Eine solche Lsg. stellt bei zweifarbigen Indikatoren, wie Lakmus, genau den Farbenumschlag dar. Bei einfarbigen (Phenolphthalein) erhält man sie durch Säurezusatz zu der vollständig rot gefärbten Lsg., bis die Farbenintensität auf die Hälfte gesunken ist. Die H⁺-Ionenkonzentrationen dieser halbdissociierten Indikatorlsgg. wurden durch Gaskettenmessungen ermittelt und für die wichtigsten Indikatoren folgende Dissociationskonstanten gefunden:

a) Indikatorsäuren.	b) Indikatorbasen.
<i>Methylorange</i> $K. = 4,6 \cdot 10^{-4}$	<i>Cyanin</i> $K. = 4,2 \cdot 10^{-6}$
<i>p-Nitrophenol</i> „ $= 2,3 \cdot 10^{-7}$	<i>Dimethylaminoazobenzol</i> „ $= 1,45 \cdot 10^{-11}$
<i>Rosolsäure</i> „ $= 1,1 \cdot 10^{-8}$	
<i>Alizarin</i> „ $= 8,8 \cdot 10^{-9}$	
<i>Phenolphthalein</i> „ $= 8,0 \cdot 10^{-10}$	

Die Kenntnis der Dissociationskonstanten ermöglicht es, den jeweilig brauchbarsten Indikator zu wählen. (Z. f. Elektroch. 12. 99—101. 9/2. [20/1.] Aachen.)
SACKUR.

Otto Folin, Über Sulfat- und Schwefelbestimmungen. Die Rk. bei Zusatz von $BaCl_2$ zu Sulfatlgg. liefert keineswegs blofs die beiden Prodd. $BaSO_4$ und MCl . HULETT u. DUSCHAK (Z. f. anorg. Ch. 40. 196; C. 1904. II. 475) konnten Cl im $BaSO_4$ -Nd. nachweisen u. diesen Befund auf die angenommene B. von $BaCl \cdot HSO_4$ wie auch auf die von $(BaCl)_2SO_4$ und von $(HSO_4)_2Ba$ zurückführen. — Der $BaSO_4$ -Nd. hat nicht nur die Tendenz, zu hohe Analysenwerte, sondern, wie Vf. zeigt, auch zu niedrige zu geben, u. das schwach erhitzte $BaSO_4$ gibt unter solchen Umständen sowohl HCl als auch Schwefelsäure ab. Veranlaßt durch dieses Verhalten studierte Vf. die genauen Bedingungen, unter welchen die richtigen Werte für $BaSO_4$ erhalten werden. — Um aus gut ausgebildeten Kristallen bestehende $BaSO_4$ -Ndd. zu erhalten, muß sowohl die Sulfat- als die $BaCl_2$ -Lsg. verd. sein, und letztere muß langsam tropfenweise zugefügt werden. Die Sulfatlg. soll nicht mehr als 200 mg $BaSO_4$ für 100 ccm liefern, und für das $BaCl_2$ ist die 10%ige als die stärkste geeignete Lsg. gefunden worden. Ein sehr geringer Überschufs von $BaCl_2$ genügt zur Fällung. Im allgemeinen genügen 5—10 ccm einer 10%ig. $BaCl_2$ tropfenweise der w. Sulfatlg. innerhalb 2—10 Min. zugesetzt bei der Sulfatbest. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ebenfalls einen gut kristallisierten Nd., in diesem Falle soll aber eine 5%ig. $BaCl_2$ -Lsg. angewendet werden. Diese an K_2SO_4 -Lsgg. gewonnenen Resultate können jedoch nicht auf andere Sulfatlgg. übertragen werden, so gibt reine H_2SO_4 -Lsg. sowohl mit 5- als mit 10%ig. $BaCl_2$ bei Siedetemperatur genaue Werte, während die Ggw. von nur 1 g KCl in der H_2SO_4 die Genauigkeit der Best. beeinträchtigt, indem zu geringe Werte erhalten werden. Dem störenden Einflufs von KCl wird durch Zusatz eines Überschusses von NaCl (4 g auf 1 g KCl) entgegengewirkt. Ammoniumchlorid wirkt ähnlich wie KCl, wenn auch schwächer. Ggw. einer gewissen Menge freier HCl (1—4 ccm konz. S. in 150 ccm Lg.) ist unbedingt erforderlich für die korrekte Bariumsulfatbest. — Für die Best. der *anorganischen Sulfate* im Harn gibt Vf. folgende Vorschrift: Etwa 100 ccm W., 10 ccm verd. HCl (1 Tl. konz. S. zu 4 Volumenteilen W.) u. 25 ccm Urin werden in einen Erlenmeyerkolben von 200—250 ccm Inhalt geleert. 10 ccm 5% $BaCl_2$ -Lsg. werden tropfenweise, ohne Schütteln oder Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt und nach einer Stunde oder später durch einen Goochtiigel filtriert. Der Nd. wird mit etwa 250 ccm k. W. gewaschen, getrocknet und dann vorsichtig, etwa 10 Minuten, geblüht. — Für die Best. der *Gesamtsulfatmenge* gilt folgende Vorschrift: 25 ccm Urin und 20 ccm verd. HCl [1 Tl. HCl (D. 1,20) : 4 Tln. W.] oder 50 ccm Urin und 4 ccm konz. HCl werden während 20—30 Min. mäfsig gekocht, dann der Kolben gekühlt, die Fl. mit k. W. auf 150 ccm verdünnt und zu der k. Lsg. 10 ccm eines 5%ig. $BaCl_2$ ohne Schütteln zugefügt. Die Best. kann auch in der Hitze ausgeführt werden. — Die *Ätherschwefelsäuren* können aus der Differenz zwischen den anorganischen und den Gesamtsulfaten berechnet werden. Bei der direkten Best. muß darauf hingewiesen werden, daß die Anwendung von $Ba(OH)_2$ nach der SALKOWSKISCHEN Methode nachteilig ist. Eine gute Vorschrift bei größeren Urinmengen ist die folgende: 125 ccm Urin mit 75 ccm W. und 30 ccm verd. HCl

(1:4) verd. wird in der Kälte mit 20 ccm einer 5%ig. BaCl_2 -Lsg. gefällt. Nach ein-stündigem Stehen wird das Gemisch durch ein trockenes Filter filtriert u. 125 ccm des Filtrates wenigstens 30 Min. gelinde gekocht, erkalten lassen und filtriert. — Zur Best. des *Gesamtschwefels* werden 25 ccm Urin in einem großen Nickeltiegel mit 3 g Na_2O_2 versetzt, das Gemisch bis zu Sirupkonsistenz eingedampft und dann bis zur Trockene vorsichtig erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit 1–2 ccm W. befeuchtet und nach Zusatz von 7 g Na_2O_2 das Gemisch etwa 10 Min. bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt. Nachdem man einige Minuten erkalten liefs, kocht man das Gemisch wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde mit etwa 100 ccm W., dann wird es mit h. W. in einen Erlenmeyerkolben gespült u. auf etwa 250 ccm verdünnt. Zu der fast kochenden Lsg. wird nun langsam konz. HCl (etwa 18 ccm S. auf 8 g des Peroxyds) zugesetzt und der etwa unl. gebliebene Rückstand nach dem Erkalten abfiltriert. Zu der klaren Lsg. werden 5 ccm verd. A. (1 A. zu 4 W.) gefügt, das Kochen einige Minuten weitergeführt; 10 ccm einer 10%ig. BaCl_2 -Lsg. tropfenweise hinzugefügt und die Lsg. in der Kälte vor dem Filtrieren 2 Tage stehen gelassen. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 131–59. Januar 1906. [11/10. 1905.] Waverley. Mass. Chem. Lab. d. MC LEAN Hospitals.)

RONA.

G. Lunge u. R. Stierlin, *Zur Bestimmung des Schwefels in zinkhaltigen Abbränden und analogen Fällen*. Die WATSON-LUNGESCHE Methode zur Best. des S in Abbränden (Erhitzung mit NaHCO_3 von genau bekanntem Titer und Rücktitrierung, wobei durch den Luftsaurestoff der S in Sulfat übergeht u. den alkalimetrischen Titer entsprechend vermindert) ist bei zinkhaltigen Abbränden oder bei zinkfreien Abbränden von sehr hohem S-Gehalt nicht brauchbar. Dagegen ist auch in solchen Fällen die nachstehend beschriebene LUNGE-STIERLINSCHE Methode verwendbar, nach welcher die Substanz mit NaHCO_3 u. KClO_3 mälsig, aber nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird, wobei der S durch das Chlorat oxydiert und durch Rücktitration auf alkalimetrischem Wege bestimmt wird.

Für normale, d. h. etwa bis 5% S haltende Kiesabbrände mischt man genau 2 g NaHCO_3 von bekanntem alkalimetrischen Titer in einem Nickeltiegel von 20–30 ccm Inhalt mittels eines abgeplatteten Glasstabes innigst mit 3,206 g des analysenfein gepulverten u. durch Müllergaze gebeutelten Abbrandes u. erhitzt mit etwa 2 g fein zerriebenem KClO_3 30 Min. über einer 3–4 cm hohen Flamme, deren Spitze noch etwa 2–3 cm vom Tiegelboden entfernt ist, darauf weitere 20 Minuten mit größerer Flamme, deren Spitze eben bis zum Boden des Tiegels reicht, und schliesslich 10 Minuten mit noch stärkerer Flamme, so daß der Tiegelboden deutlich rotglühend wird, der Inhalt jedoch nicht schmilzt, sondern nur sintert. Der Tiegel muß während des Erhitzens bedeckt sein, es darf kein Umrühren darin stattfinden, weil sonst entweichende CO_2 und O ein Verstäuben veranlassen. Man entleert den Inhalt des Tiegels nun in eine Porzellanschale, wäscht mit W. nach, kocht unter Zusatz von 25 ccm konz., völlig neutraler, von MgCl_2 völlig freier Kochsalzlsg. (ohne diesen Zusatz ist es oft schwer zu vermeiden, daß später etwas Eisenoxyd durchs Filter geht), bis sich eben Kochsalz auszuscheiden beginnt, filtert das Unlösliche durch ein Filter „Schleicher & Schüll Nr. 590“ ab, wäscht bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion mit kochsalzhaltigem, neutral reagierendem W. aus, kühlt die Lsg. ab u. titriert mit Methylorange u. $\frac{1}{10}$ -n. HCl (von der jedes ccm 0,05305 g Na_2CO_3 = 0,01603 g S anzeigt). — Wenn 2,000 g Dicarbonat A ccm und die Lsg. der Schmelze beim Rücktitrieren B ccm von

$\frac{1}{10}$ -n. HCl brauchen, so ist der Prozentgehalt an S = $\frac{A-B}{2}$; verwendet man

$\frac{1}{5}$ -n. HCl , so wird dieser Ausdruck $\frac{A-B}{10}$.

Dieses Verf. gibt bei zinkfreien Abbränden dasselbe Resultat wie das WATSON-LUNGESCHE Verf., gibt richtige S-Gehalte bei Abbränden von wirklicher Zinkblende; bei hohem Zn-Gehalt kommt es vor, daß infolge der Ausscheidung von ZnO und Carbonat beim Titrieren eine Trübung eintritt, welche die Erkennung der braunroten „Übergangsfarbe“ oder „Mischfarbe“ des Methylorange erschwert; in diesem Falle wird besser sowohl der Titer des reinen Dicarbonats, wie derjenige der am Schluss erhaltenen Lsg. auf ausgesprochen rote Färbung des Indikators bezogen. — Bei hochschwefelhaltigen Abbränden (d. h. 6% S u. darüber) mischt man, um die Oxydation vollständig zu machen u. ein Schmelzen zu verhüten, 1,603 g Abbrand, 2,000 g NaHCO₃, 4 g KClO₃ u. 2–3 g S-freies Fe₂O₃; der Prozentgehalt an S ist dann = $A - B$. — Für ungeröstete, grüne Zinkblende nimmt man 0,3206 g Blende, 2,000 g NaHCO₃, 2 g KClO₃ und 2 g S-freies Fe₂O₃; der S-Gehalt entspricht der Formel $5(A - B)$ bei Anwendung von $\frac{1}{1}$ -n. S. oder $A - B$ bei Anwendung von $\frac{1}{2}$ -n. S. — Für ungerösteten, grünen Schwefelkies gelten dieselben Mischungsverhältnisse u. Berechnungsformeln wie für Zinkblende. Die experimentellen Einzelheiten, welche die Grundlage des Verf. bilden, wolle man im Original nachsehen. (Z. f. angew. Ch. 19. 21–27. 5/1. 1906. [5/11. 1905.] Zürich. Techn.-chem. Lab. des Polytechnikums.)

BLOCH.

F. Hausding, *Versuche mit dem elektrischen Tiegelofen von W. C. Heraeus bei Phosphatanalysen*. Der zu glühende Pt-Goochtiegel steht in dem $1\frac{1}{2}$ Amp. und 220 Volt erfordernden Ofen auf einem Quarzglasdreieck oder auf Pt-Folie; der Deckel des Ofens ist zur Vermeidung des Abspringens von Chamottestückchen mit Pt-Folie bekleidet. Das Ammoniummagnesiumphosphat geht durch 2 Minuten langes Glühen ohne P₂O₅-Verluste in rein weißes, gewichtskonstantes Pyrophosphat über. Die Haltbarkeit der Pt-Tiegel, die nicht mehr mit der Gasflamme in Berührung kommen, vergrößert sich beträchtlich. (Chem.-Ztg. 30. 60–61. 24/1. Berlin, agrik.-chem. Versuchsstat.)

BLOCH.

D. L. Randall, *Das Verhalten von Eisenchlorid im „Zinkreduktor“*. Schon früher hat sich eine Säule von amalgamiertem Zn zur Reduktion von Ferrisulfat zu Ferrosalz als brauchbar erwiesen, so daß letzteres durch Permanganat titriert werden konnte. Es herrschte damals indessen die Ansicht, daß diese Best. durch Ggw. von Chloriden und Nitraten gestört werde. Bei den jetzigen Vers. zeigte es sich, daß Ggw. von Chloriden nicht schädlich ist, wenn nicht mehr als ca. 20–30 ccm konz. HCl in einer Verdünnung von 1 l vorhanden sind und in Ggw. von 1 g Mangano-sulfat titriert wird. Unter ähnlichen Bedingungen in Ggw. von nicht zu viel HCl ist diese Methode auch zur Best. von Ferrichlorid anwendbar. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 128–30. Februar. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.)

MEUSSER.

Ed. Graefe, *Einige Anwendungen des Tetrachlorkohlenstoffs im Laboratorium*. CCl₄ übertrifft an Lösungsvermögen für Paraffin alle anderen üblichen Lösungsmittel; so sind nach Vf. bei 20° von Paraffin, F. 53,5°, l. in je 1 ccm: Essigäther 1,1, Aceton 1,2, 96%ig. A. 1,9, Ä. 83,4, PAe. 200, Lg. 244, Chlf. 246, Bzl. 285 und CCl₄ 317 mg. Es empfiehlt sich daher, zur Best. der Jodzahl von Paraffin dasselbe statt in Chlf. in dem weit billigeren CCl₄ zu lösen, und zwar genügt der technische, noch CS₂ enthaltende CCl₄. Nur bei der Unters. von Holzpech versagt die Anwendung von CCl₄ zur Best. der Jodzahl. — Derselbe leistet ferner gute Dienste bei der fraktionierten Ausfällung des bekanntlich aus verschiedenen KW-stoffen der Paraffin-, Olefin- etc. Reihe bestehenden Paraffins. Bisher fällt man in äth. Lsg. durch allmählichen Zusatz von A. bei 20° nach und nach die härteren Paraffine aus. Bei sehr harten Paraffinen, namentlich den hochschm.

Javaparaffinen, sind aber sehr große Mengen Ä. zur Lsg. erforderlich, ferner aber fallen durch den Alkoholzusatz u. durch die Abkühlung infolge der Ä.-Verdunstung die ersten Fraktionen sehr groß aus. Von CCl_4 genügen, selbst bei den härtesten Paraffinen, 20 ccm, bei Zusatz der ersten Tropfen A. tritt infolge des Wassergehaltes (ca. 4%) eine Trübung auf, die bei weiterem Zusatz von A. verschwindet. Man kann, wie Vf. an einer Probe Javaparaffin, F. 58,4°, zeigt, mit CCl_4 die ersten Fraktionen beliebig klein gestalten u. so konstatieren, daß keine wesentlichen Mengen von über 65° schm. Anteilen in dem untersuchten Paraffin enthalten waren. In Anbetracht der weiteren Vorzüge des CCl_4 (Billigkeit, Unentflammbarkeit etc.) wird man den Ä. in der Fällungsanalyse, besonders bei Hartparaffinen, zweckmäßig durch CCl_4 ersetzen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 30—32. Febr. Webau.)

ROTH-Breslau.

Waldemar Koch und Herbert S. Woods, *Die quantitative Bestimmung der Lecithane*. Vf. untersuchten die relativen Mengenverhältnisse des Lecithins und Kephaling in verschiedenen tierischen und pflanzlichen Substanzen nach dem modifizierten Verf. von THUDICHUM. Der alkoh. Organauszug wird mit alkoh. Bleiacetat gefällt, wobei nur Kephalin niedergeschlagen wird. Die B. des Nd. wird durch Kochen und Zusatz von wenig NH_3 beschleunigt. Die Best. des Phosphors im Filtrat (nach der Methode von NEUMANN) wird auf Lecithin, des im Nd. auf Kephalin berechnet. Vor der Behandlung mit Bleiacetat wurden das Lecithin und Kephalin durch Fällung mit Chlf. in saurer Lsg. von den anorganischen Phosphaten getrennt. In einer Tabelle werden die Analysenergebnisse zusammengestellt. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 203—11. Jan. 1906. [20/9. 1905.] Missouri, Columbia, Mo. Lab. f. physiolog. Chem. d. Univ.)

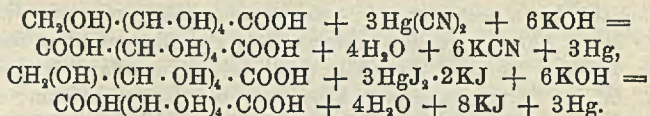
RONA.

C. A. Herter und M. Louise Foster, *Methode zur quantitativen Bestimmung des Indols*. Wird eine verd. Lsg. von Indol (1 : 100 000 W.) mit KOH schwach alkal. gemacht u. ein Tropfen einer 2%igen β -Naphtochinonnatriummonosulfatlsg. hinzugefügt, so entsteht eine blaue oder grünblaue Farbe. Bei stärkerer Konzentration des Indols tritt ein aus gut ausgebildeten Nadeln bestehender Nd. von bläulicher Farbe auf, der in W. swl., l. in Alkali und ziemlich (mit roter Farbe) l. in Chlf. ist. Möglicherweise stellt die Verb. das Diindylidihydronaphthalinketonatriumsulfat dar. Bei einer Lsg. von Indol 1 : 256 000 W. bildet sich ein schwach blauer Nd., bei größerer Verdünnung ist die Färbung grün, und sie bleibt aus bei einer Verdünnung von 1 : 1 024 000 Tln. W. — Die Verb. kann von Chlf. ganz aufgenommen werden, das die Ggw. der Verb. bereits in äußerster Verdünnung durch schwache Rosafärbung verrät. Nach Dest. des Chlf. kann fast die ganze Menge der Indolverb. zurückgewonnen werden. Auch aus eiweißhaltigen Lsgg. nach Dest. der alkal. gemachten Lsg. konnte das Indol nach dieser Methode gut nachgewiesen werden. So konnte bei einem Vers. mit DUNHAMS Pepton 97,3% des vorher zugesetzten Indols zurückgewonnen werden. — Zum Nachweis des Indols in den Fäces werden diese mit KOH alkal. gemacht, womöglich im Dampfstrom destilliert, das NH_3 , event. Indol und Skatol enthaltende Destillat wird angesäuert u. wieder destilliert. Das Indol und Skatol enthaltende Destillat wird dem vorher beschriebenen Verf. unterworfen und das blaue Kondensationsprod. des Indols u. Naphtochinons mit Chlf. ausgezogen. — Bei Best. sehr kleiner Indolmengen (weniger als 0,25 mg) ist es vorteilhaft, diese kolorimetrisch mit Lsgg. der Indolverb. in Chlf. von bestimmtem Gehalt zu vergleichen. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 257—61. Jan. 1906. [20/11. 1905.]

RONA.

B. Glassmann, *Über zwei neue Methoden zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers*. Die von dem Vf. angegebenen Methoden sind für medizinisch-

chemische Zwecke bestimmt, für welche die Methoden von FEHLING, von LIEBIG und KNAPP und von SACHSE nicht geeignet sind, die polarimetrische Methode nur bedingte Anwendung finden kann. — Indirekte volumetrische Methode. Sie beruht auf der Beobachtung, daß *Glucose* durch alkal. Quecksilbercyanidlg., resp. Quecksilberjodid-Jodkalium-Lsg. quantitativ nach folgenden Gleichungen oxydiert wird:



Man gibt die Traubenzuckerlsg. zu überschüssiger, sd. LIEBIG-KNAPPScher Lsg. (im l 10 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 100 ccm NaOH [D. 1,145] enthaltend) oder SACHSEScher Lsg. (in 100 ccm 1,8 g HgJ_2 , 2,5 g KJ und 8 g KOH enthaltend), filtriert das ausgeschiedene Hg ab und löst es in konz. HNO_3 . Zu der mit 50 ccm W . verdünnten $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. fügt man 1–2 ccm k. gesättigter Eisenaalaunlg. und die zur vollständigen Entfärbung hinreichende Menge 30%ig. HNO_3 und titriert mit $\frac{1}{100}$ -n. Rhodanammonium (vergl. dazu RUPP, KRAUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2015; C. 1902. II. 156). Aus dem gefundenen Hg (1 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Rhodanammoniumlg. = 0,0010015 Hg) wird nach obigen Gleichungen der Glucosegehalt berechnet. — Gasvolumetrische Methode. Da alkal. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lsg. sich mit Hydrazinsalzen unter Stickstoffentw. quantitativ zers. und aus der gemessenen Stickstoffmenge der Hg -Gehalt der Lsg. bestimmt werden kann, läßt sich obige Methode in folgender Weise modifizieren. Man kocht eine Traubenzuckerlsg. 10 Minuten lang mit einer überschüssigen, gemessenen Menge alkal. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lsg. von bekanntem Gehalt, filtriert die Lsg. von Hg ab, bringt sie in dem von HEMPEL (Gasanalytische Methode, 3. Aufl., S. 62 ff.) beschriebenen App. nach dem von EBLER (S. 87) angegebenen Verf. mit überschüssigem Hydrazinsulfat zur Rk. und mißt den entwickelten Stickstoff. Die Differenz der angewandten Menge Hg und des gasvolumetrisch ermittelten Überschusses gibt die bei der Oxydation des Zuckers ausgeschiedene Menge Hg , aus der wie oben der Glucosegehalt der Lsg. bestimmt wird. Schliesslich zeigt der Verf. die Brauchbarkeit seiner Methoden für die Zuckerbest. im Harn. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 503–8. 10/2. [29/1.] Odessa.)

SCHMIDT.

Droste, *Über die Beurteilung von Milch*. Vf. gibt eine Zusammenstellung dessen, was bei Beurteilung einer Milch in chemisch-analytischer, bakteriologischer und allgemein in hygienischer Beziehung nach dem heutigen Stande der Wissenschaft zu beachten ist. (Apoth.-Ztg. 21. 91–93. 3/2. u. 103–5. 7/2. Posen.) Woy.

Engel, *Über die Boudouinsche Reaktion im Milchfett des Menschen*. (Z. f. angew. Ch. 19. 283–86. 16/2. 1906. [9/12. 1905.*]. Dresden. — C. 1905. I. 1437.)

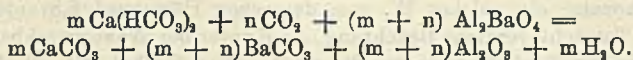
BLOCH.

Gerh. Krüger, *Über Fettsäurebestimmung in Textileisen*. Zur Best. der Fettsäuren in Textileisen hat Vf. die Wachs-kuchenmethode wie folgt umgeändert: Man wägt in einem tarierten Porzellantiegel von 150 ccm Inhalt etwa 10 g der geschnittenen Seife ein, l. in W ., zers. auf dem Wasserbade durch 20 ccm H_2SO_4 1:10, erwärmt bis zur klaren Schmelze, rührt 5–10 g Wachs ein, gießt nach dem Erkalten das W . ab und wiederholt das Auswaschen bis zum Verschwinden der sauren Rk. Dann trocknet man eine Stunde bei 70°, die zweite bei 100°, gibt in der zweiten Stunde etwas A . zu, um alles W . sicher fortzubringen, und wägt nach dem Erkalten. (Chem.-Ztg. 30. 123. 10/2.)

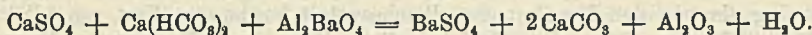
Woy.

Technische Chemie.

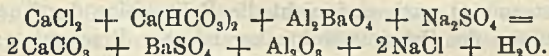
D. Penjakow, *Die Reinigung der für industrielle Zwecke bestimmten Wässer.* Bei der Reinigung des für gewisse Industrien bestimmten Betriebswassers ist es fast ebenso wichtig, einen Teil der die Härte bedingenden Salze auszuschleiden, wie keine anderen l. Alkalisalze dafür einzutauschen. Ein vorzügliches Wasserreinigungsmittel ist das Bariumaluminat, dessen Verhalten gegen Erdalkalisalze Vf. eingehend studiert hat. Es vollziehen sich bei dem Zusatz von Ba-Aluminat folgende Rkk.:



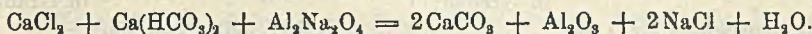
Mit Gips setzt sich Al_2BaO_4 zu BaSO_4 und in W. l. Al_2CaO_4 um, so dafs ein Reinigungseffekt nicht erzielt wird. In Ggw. von Ca-Dicarbonat geht aber die Rk. vor sich:



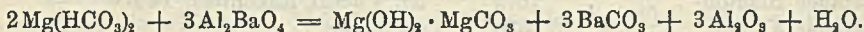
In gleicher Weise liefert CaCl_2 allein nur $\text{BaCl}_2 + \text{l. Al}_2\text{CaO}_4$, bei Ggw. von Ca-Dicarbonat und Na_2SO_4 vollzieht sich aber eine völlige Reinigung:



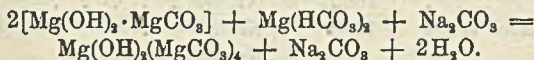
Für diesen Fall ist ein Zusatz von Na-Aluminat einfacher:



Die Fällung von Mg-Dicarbonat ist insofern verwickelter, als sich Doppelverb. von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und MgCO_3 bilden, die verschieden l. sind. Vollkommen wird die Fällung nach der Gleichung:



Selbst in der Kälte scheidet sich nach einigem Stehen die gesamte Magnesia aus, und die Härte des W. sinkt auf 0°. Bei Zusatz von Na-Aluminat ist das günstigste Verhältnis $5\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 6\text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_4$, es bilden sich $4\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3$. Hat man zwischen Mg-Dicarbonat und Ba-Aluminat ein anderes als das oben bezeichnete Verhältnis gewählt, so bleibt Mg in Lsg., und es bildet sich BaCO_3 . Fügt man nun Na_2SO_4 hinzu, so scheidet sich Mg aus. Zunächst vollzieht sich die Umsetzung: $\text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, die Soda scheint aber katalytisch die Doppelverb. von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u. MgCO_3 umzulagern, z. B.:



Während Al_2CaO_4 in W. l. war, ist Al_2MgO_4 in W. unl., so dafs durch die Rk.: $\text{MgSO}_4 + \text{Al}_2\text{BaO}_4 = \text{Al}_2\text{MgO}_4 + \text{BaSO}_4$ ein W. gänzlich enthärtet wird; ebenso $\text{MgCl}_2 + \text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_4 = \text{Al}_2\text{MgO}_4 + 2\text{NaCl}$. Bei Verwendung von Al_2BaO_4 mufs ein entsprechender Zusatz von Na_2SO_4 erfolgen, um das gebildete BaCl_2 zu entfernen. Weiterhin setzt sich aber Al_2MgO_4 mit Mg-Dicarbonat und CO_2 nicht um, ein Beweis seiner völligen Unl. in W.

Die Anwendung des Ba-Aluminats zur Enthärtung eines W. zeigt Vf. an einigen Fällen seiner Praxis, z. B. hatte ein Seewasser 158° gesamte, 86° bleibende Härte. In 100 ccm W. entsprach die gebundene $\text{CO}_2 = 1,1$ ccm n., halbgebundene u. freie $\text{CO}_2 = 2,0$ ccm n., Gesamt- CO_2 also = 3,1 ccm n. Die nicht an CO_2 gebundenen Ca- u. Mg-Salze entsprachen 1,3 ccm n., u. zwar die Sulfate = 0,66, die Chloride

0,64 ccm. Der CO₂-Überschufs war hiernach 3,1 — 1,3 = 1,8 ccm. Zur Reinigung von 100 ccm werden verwendet: 1,8 ccm n. Ca(OH)₂, 1,3 ccm n. Al₂BaO₄ u. 64 ccm n. Na₂SO₄, oder 1,8 ccm n. Ca(OH)₂, 0,66 ccm n. Al₂BaO₄ u. 0,64 ccm n. Al₂Na₂O₄. Das filtrierte W. war völlig frei von Ca, Mg, SO₃ und Al und enthielt nur NaCl. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 122—36. Mai u. 159—71. Juni 1905.) Woy.

E. Prinz, Kupferröhren für Hauswasserleitungen. Relativ weiches Wasser löst Blei und auch Kupfer; die lösende Wrkg. wird durch freie CO₂ erhöht; das W. hat dann einen metallischen Beigeschmack, an den Metallflächen zeigt sich grünspanartiger Ansatz; ein solches W. vom deutschen Härtegrad 2,8 enthält 11,8 mg CuO. Diese Tatsache verdient Beachtung, da Kupfer bei Wasserwerkbauten (Filterkörben, Kupfertresse) vielfach verwendet wird. (J. f. Gasbel. 49. 39. 13/1. Berlin.)

BLOCH.

W. C. Heraeus, Schmelzpunktsbestimmungen feuerfester keramischer Produkte. Den Z. f. angew. Ch. 18. 49; vgl. C. 1905. I. 473 angegebenen Schmelzpunktsbest. lag der von der Physik.-techn. Reichsanstalt bestimmte Wert von 1780° für den F. des Platins zu Grunde. Nachdem dieser Wert durch HOLBORN u. HENNING (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 316; C. 1905. I. 1211) auf 1710° berichtigt wurde, ändern sich die früher angegebenen FF. dem Werte nach, nicht aber dem relativen Unterschied nach und nicht die Reihenfolge der Tone.

Zusammenstellung der Schmelzpunkte keramischer Erzeugnisse:

Benennung der Masse:	Schmelztemp. in Graden:	Benennung der Masse:	Schmelztemp. in Graden:
Saarkohlenschiefer Nr. 1 der Liste d. Kohlenschiefertone	1710	Nr. 2 weißer, heller Ton von Eisenberg (Pfalz)	1653
Rakonitzer Schiefer Nr. 5 der Liste d. Kohlenschiefertone	1695	Nr. 3 Chamotte, gebrannter Schieferton	1680
Saarauer Blauton	1672	Nr. 4 desgl. Rakonitzer Ton- schiefer	1690
Saarauer Kaolin	1690	Nr. 5 desgl. Saarkohlenschief.	1705
Zettlitzer Kaolin	1680	Nr. 6 Glashafenton, gebrannt, Pfälzer	1670
Ton von Kährlich	1624	Nr. 7 geschlämmt. Steingutton	1630
Mährischer Tonschiefer Blos- dorf Wenzelstollen	1700	Nr. 8 blauer Tiegelton, Pfälzer Segebergel:	1653
Plastischer Ton Iaff. v. Brie- sen i/M.	1677	Nr. 36	1705
Dito schwarz	1664	Nr. 35	1685
Schieferton Blosdorf, Josephi- stollen	1695	Nr. 34	1670
Schieferton Blosdorfer Wald	1695	Nr. 33	1650
		Nr. 32	1635
Tone von Grünstadt:		Nr. 31	1618
Nr. 1 Kaolinton v. Grünstadt	1667	Nr. 30	1605

(Z. f. angew. Ch. 19. 65—66. 12/1. 1906. [14/12. 1905.] Hanau a/M.) BLOCH.

H. H. Niedenführ, Zur Frage der zweckmäßigsten Platzierung des Ventilators beim Schwefelsäurekammerverfahren. (Vgl. H. RABE, Z. f. angew. Ch. 18. 1735; C. 1905. II. 1839; NEUMANN, S. 100, u. SCHLIEBS, S. 408.) Der günstigste Platz des Zugerregers mit seinem Einbau ist zwischen Röstöfen u. Reaktionsraum. Vf. zeigt die Vorteile seiner Platzierung zwischen zwei besonderen Glovertürmen, die die Funktionen der Konzentration und Denitrierung getrennt ausüben. Der gleiche Effekt für den Gasdruck in den Kammern würde wohl bei entsprechend hoher

Stellung des Glovers zu den Öfen und der Verwendung hoher und hochplazierter Kammern zu erzielen sein, aber unökonomischer; ein entsprechender Gasüberdruck in den Kammern ist zur Vermeidung von Stagnierungen des Gases nötig. Vf. bespricht den Einfluss des Temperaturoptimums u. das Verhältnis des Quantums der in Zirkulation gehaltenen Stickstoffsäuren zur Produktion von H_2SO_4 , hauptsächlich mit Bezug auf das DRP. 140825; C. 1903. I. 1008. (Z. f. angew. Ch. 19. 61—65. 12/1. 1906. [28/11. 1905.])
BLOCH.

Chr. Dralle, *Glasindustrie*. Bericht über Fortschritte im 1. Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. 5. 11—14. 5/1. Aachen.)
WOY.

Edward L. Hancock, *Vorläufiger Bericht über die Wirkung kombinierter Streckungen auf die elastischen Eigenschaften des Stahls*. Proben von gewöhnlichem Stahl und von Nickelstahl wurden durch Belastung mit einem variablen Gewicht gestreckt, während sie gleichzeitig in Torsion gehalten wurden. Bei konstanter Torsion wächst die Elongation linear mit der Belastung. Bei variabler Torsion sinkt, wie erwartet wurde, die elastische Grenze mit wachsender Torsion. (Philos. Mag. [6] 11. 276—82. Febr. 1906. [Juni 1905.])
SACKUR.

Fritz Krull, *Die Goldgewinnung in den letzten zwanzig Jahren*. Betrachtungen über die Goldproduktion in Vergangenheit, Ggw. und Zukunft. (Z. f. angew. Ch. 19. 28—30. 5/1. Paris.)
BLOCH.

G. Heinzelmann, *Spiritus- und Prefshefenfabrikation*. Bericht über Fortschritte und Neuerungen im 1. Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. 5. 9—11. 5/1., 33—36. 20/1. u. 55—57. 5/2. Berlin.)
WOY.

Richard Lüders, *Die künstlichen Nährpräparate und Anregungsmittel*. Übersicht über die wichtigsten Eiweißpräparate aus Fleisch, Milch, Eiern u. Pflanzen, Kohlehydrate, Fettpräparate, Präparate, welche eine vollständige Nahrung repräsentieren, Anregungsmittel aus Fleisch- und aus Pflanzenextrakten, Milchpräparate für Säuglingsernährung, Nährsalze und Phosphoreiweißverb. (Die Chem. Ind. 29. 30—37. 15/1. 58—65. 1/2.)
BLOCH.

L. E. Andés, *Chlorbenzole als Lösungsmittel für Harze*. In Ergänzung der früheren Mitteilung (S. 614) sei noch erwähnt, daß von je 100 g Dichlorbenzol 14, Terpentinöl 32 und Monochlorbenzol 80 g innerhalb 50 Stunden abdestillieren. Das Trocknen der Lacke wird von den übrigens schwer entzündbaren Chlorbenzolen begünstigt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 32—33. Febr.)
ROTH-Breslau.

Maryan Wieleżyński, *Über das Boryslawer Rohöl*. (Vgl. Chem.-Ztg. 29. 77; C. 1905. I. 698.) Vf. untersuchte Rohölproben aus verschiedenen Schächten nach denselben Methoden. Die D. wurde mittels Pyknometer bestimmt, wobei für Temperaturdifferenzen eine Korrektur von je 0,00092 für je 1° in den Temperaturintervallen von 18—25° bei dem Boryslawer Rohöl anzubringen ist. Die fraktionierte Dest. des Rohöls geschah nach WISCHIN (vgl. AISINMAN, „Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie“, S. 333), die Paraffinbest. nach ZALOZIECKI — bei dieser Methode wird auch Weichparaffin mitgefällt — oder nach HOLDE. Bei letzterer Methode benutzte Vf. einen dem von J. FLEISCHER (Chem.-Ztg. 29. 489; C. 1905. I. 1734) beschriebenen ähnlichen App.; das danach bestimmte Paraffin schmilzt durchweg bei 49—51°. Aus seinen Unterss., deren Resultate in zahlreichen Tabellen zusammengestellt sind, folgert Vf.: 1. Das Rohöl von Boryslaw zeigt keine

großen Unterschiede in seiner Zus., da es in seiner Hauptsache wenig benzinbaltig und sehr paraffinreich ist, kann aber in seiner ganzen M. nicht als homogen angesehen werden. — 2. Die Zus. des Öles aus einem u. demselben Schachte kann mit der Zeit sich verändern. — 3. Die tieferen Horizonte liefern ein paraffinreicheres Erdöl als die höheren (GARTENBERG u. SCHREYER, Erdwachsgrube), trotzdem es hier mit dem Erdwachs zusammen auftritt. Danach kann das Rohöl in Boryslaw kaum aus einem großen Becken stammen, sondern eher ist das V. in Spalten anzunehmen. (Chem.-Ztg. 30. 106—9. 7/2. Drohobycz.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 167169 vom 23/8. 1903. [24/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 164292 vom 8/1. 1903; vgl. C. 1905. II. 1474.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- α -sulfosäure*. Ebenso wie bei den gemäß dem Hauptpatent verwendeten α -Nitroanthrachinonen lassen sich auch in den α -Nitroanthrachinonsulfosäuren und im α -Nitroalizarin durch Behandlung mit Sulfiten die α -Nitrogruppen in Sulfogruppen überführen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Überführung von α -Nitroalizarin in *Alizarin- α -sulfosäure* (identisch mit sog. Alizarinpurpursulfosäure), ferner von *1-Nitro-6-anthrachinonsulfosäure* (sog. α -Nitroanthrachinonsulfosäure) in *1,6-Anthrachinondisulfosäure*, die bei geeignetem Verschmelzen mit Natron in *Flavopurpurin* übergeht. *1,5-Nitroanthrachinonsulfosäure*, welche durch Nitrieren der Anthrachinon- α -sulfosäure u. Trennung des so erhaltenen Prod. von der gleichzeitig entstandenen 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure erhalten werden kann, liefert beim Kochen mit wss. Natriumsulfit *1,5-Anthrachinondisulfosäure*. Ferner enthält man aus der *1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure* die *1,8-Anthrachinondisulfosäure*, aus der *1,7-Nitroanthrachinonsulfosäure* (sog. β -Nitroanthrachinonsulfosäure) die *1,7-Anthrachinondisulfosäure*, welche durch Ersatz der Sulfogruppen gegen die Hydroxylgruppe in *1,7-Dioxyanthrachinon* übergeführt werden kann.

Kl. 12o. Nr. 167170 vom 29/5. 1904. [27/1. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von neutralen Präparaten aus Copaivabalsam*. Das Verf. zur Darst. von neutralen Präparaten aus *Copaivabalsam* besteht darin, dafs man den Balsam als solchen oder die daraus isolierten, von Illurinsäure verschiedenen verseifbaren Harzbestandteile mit Acylierungs- oder Alkylierungsmitteln behandelt. Es wurde eine Reihe der verschiedensten Acylierungsmittel, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Chlorkohlensäureester, Benzoessäurechlorid u. -anhydrid, Cinnamylchlorid, Kampfersäureanhydrid u. andere, auf Balsam oder die isolierten Harzsäuren einwirken gelassen, immer mit dem gleichen Ergebnis, das dadurch neutrale Prodd. erhalten wurden, die bei innerlicher Darreichung gut vertragen wurden und die besondere Heilwirkung des Balsams zeigten.

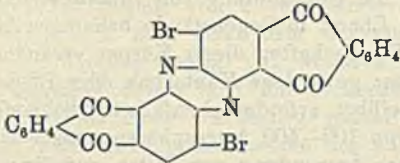
Kl. 12o. Nr. 167297 vom 20/8. 1903. [27/1. 1906].

K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1,2,4-Dichlornitrobenzol*. Es wurde gefunden, dafs bei Einw. von Chlor auf *p*-Chlornitrobenzol bei

Ggw. eines Chlorüberträgers bei 95—110° in äußerst glatter Rk. das 1,2,4-Dichlor-nitrobenzol, F. 43°, entsteht.

Kl. 12 p. Nr. 167255 vom 5/5. 1904. [16/1. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Hydroazine geeigneten Anthracenderivats*. Bei dem Verf. des Patents 158 474 (vgl. C. 1905. I. 911) zur Darst. eines Hydroazins der Anthrachinonreihe aus 1,4-Dibrom-2-aminoanthrachinon kann ein Zwischenprod. gewonnen werden, dem wahrscheinlich nebenstehende Formel zukommt, da es bei der Reduktion in Dibromindanthren übergeht. Zur Darst. des Zwischenprod. wendet man bei der Einw. von Kupfersalzen auf 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon weniger energische Reaktionsbedingungen als bei dem Verf. des Patents 158 474 an. So wird z. B. bei einer Temperatur von 150° fast ausschliesslich das Zwischenprod. erhalten, während bei 180° neben dem Zwischenprod. beträchtliche Mengen des Hydroazins entstehen. Die Verb. bildet grünlichgelbe, in organ. Lösungsmitteln swl. Kristalle, welche sich braun in konz. Schwefelsäure, und ebenso in 40%ig. Oleum lösen. Beim Kochen mit Anilin, Chinolin und dergleichen geht es sehr leicht in den Farbstoff des Patents 158 474 über.



Kl. 12 p. Nr. 167317 vom 4/11. 1903. [17/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung luftbeständiger, fester Verbindungen der wirksamen Base des Nebennieren-extrakts*. Man gewinnt in W. ll., beständige Verb. der sog. *Nebennierenbase* (Zersetzungspunkt 207°), wenn man die wss. Lsg. aus (1 Mol.) *Nebennierenbase* und (1½ Mol.) *Borsäure* oder *Arylborsäure* bei 50—60° im Vakuum zur Trockne eindampft oder mit A. fällt. Das durch Eindampfen gewonnene borsaurige Salz hat die Zus. C₁₅H₂₇N₃O₁₁B₃; es lässt sich bei 110° ohne Zers. sterilisieren, bei 260° tritt noch keine Zers. ein; die Lsg. scheidet auf Zusatz von Alkalien keine Base ab, mit wenig Eisenchlorid färbt sie sich violett, bei Zugabe von mehr Eisenchlorid tritt die charakteristische Grünfärbung auf. Die Patentschrift enthält auch Beispiele für den Ersatz der Borsäure durch *Phenylborsäure* und durch *m-Tolylborsäure*.

Kl. 12 p. Nr. 167332 vom 12/4. 1904. [17/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der CC-Diäthylbarbitursäure*. Während unter 100° bei Einw. von Phosgen auf Diäthylmalonsäureamid grosse Mengen von Diäthylmalonsäurenitril entstehen, gewinnt man *Diäthylbarbitursäure*, F. 191°, wenn man die Rk. bei 150° ausführt. Das Nitril geht beim Abdunsten mit dem Phosgen in das Destillat über. Von dem nicht in Nitril übergehenden Teilen des Amids werden 30—40% in das Harstoffderivat übergeführt.

Kl. 30 h. Nr. 167229 vom 5/6. 1903. [19/1. 1906].

Lucien Eilertsen, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Präparats*. Das Verf. bezweckt die Herst. eines aus einem indifferenten, schützend wirkenden Stoffe, z. B. *Nitrozellulose*, bezw. *Zelluloid*, einem *Superoxyd*, einer *S.* und *Gummi arabicum* bestehenden Präparats für die *Mundpflege*, in dem durch allmähliche Auflösung des Gummi arabicum durch den Mundspeichel eine langsam verlaufende und demnach lange andauernde Zers. des Superoxyds durch die *S.* stattfindet, in- folgedessen durch den dabei in Freiheit gesetzten Sauerstoff eine anhaltende stark

desinfizierende Wrkg. hervorgebracht wird. Das Verf. zur Herst. besteht nun darin, daß man der wie bisher in Aceton gel., mit den Superoxyden (*Calcium-, Magnesium-, Natriumsuperoxyd*) und SS. (*Weinsäure, Citronensäure*) gemischten Nitrozellulose fein verteiltes Gummi arabicum, wie es durch Fällung einer wss. Lsg. mit A. erhalten wird, zusetzt und das Ganze durch Verdunsten des Lösungsmittels in eine starre M. verwandelt.

Kl. 39b. Nr. 166639 vom 16/3. 1904. [3/1. 1906].

Bernard Roux, Paris, *Verfahren zur Wiedergewinnung von vulkanisiertem Kautschuk und Ebonit*. Das Verf. bezweckt die Umwandlung von vulkanisiertem, nicht mehr gebrauchsfähigem Kautschuk und Ebonit in Gegenstände beliebiger Art aus Kautschuk oder Ebonit, ohne daß die Eigenschaften dieser Körper verändert werden. Zu dem Ende wird der unbrauchbar gewordene Kautschuk oder Ebonit in kleine Stückchen oder in Körnerform übergeführt, erforderlichenfalls mit Schwefel versetzt und bei 150—200° einem Druck von 100—500 Atmosphären ausgesetzt. Aus der so erhaltenen M. können nun unter Anwendung von Hitze und Druck Gegenstände beliebiger Art geformt werden. Mit weniger gutem Erfolg können die Gegenstände auch gleich bei der Erzeugung der regenerierten Kautschukmasse gebildet werden.

Kl. 40a. Nr. 166959 vom 21/7. 1904. [12/1. 1906].

Otto Meurer, Köln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von eisenfreien Metallsulfaten aus Metallsulfiden*. Versuche haben ergeben, daß das Verf. der Patentschrift 135182 (vgl. C. 1902. II. 1024) auch auf solche *Metallsulfidgemische* anwendbar ist, welche das Eisen nicht, wie dort in Form des Eisenbisulfids, sondern bereits als Monosulfid enthalten. Danach werden sulfidische Kupfer-, Nickel-, Zink- etc. Verbb., die entweder eine genügende Menge *Eisenmonosulfid* enthalten, oder denen man erst die erforderliche Menge Eisenmonosulfid zusetzt, mit *Alkalipolysulfiden* oder *Alkalimonosulfiden* oder endlich mit einem Gemisch von Alkalisulfaten und Kohle bei Luftabschluss erhitzt; das erhaltene Gemenge läßt man wie dort an der Luft zerfallen und breitet am besten unter Erwärmung an der Luft aus. Nach beendeter Oxydation wird die M. ausgelaut, wobei die entstandenen *Sulfate des Kupfers, Nickels u. Zinks* etc. in Lsg. gelangen, während das Eisen als *Eisenoxyd* zurückbleibt.

Kl. 42i. Nr. 166494 vom 25/11. 1904. [4/1. 1906].

Carl Roth, Frankfurt a. M., *Apparat zur Prüfung von Benzin und anderen Kohlenwasserstoffgemischen nach den Siedegrenzen*. Der *Benzinprüfer* besteht im wesentlichen aus einem ganz oder im unteren Teile graduierten Rohr, zweckmäßig aus Glas oder aus einem mit besonderen inneren Skalenkörper versehenen Rohr, das zur Aufnahme des zu prüfenden Bzn. etc. dient, mit einem Thermometer versehen ist u. in seinem oberen Teile mit der Luft in zweckmäßiger Weise in Verb. steht, um die Benzindämpfe entweichen zu lassen. Das mit Bzn. beschickte Rohr taucht mit seinem unteren Ende in einen kleinen, am besten aus Metall gefertigten Behälter, in dem es nach Belieben aus- und eingeführt werden kann. Letzterer enthält die zur Verdampfung des Bzn. erforderliche Wärmequelle, als welche zweckmäßig die Reaktionswärme zwischen gebranntem Kalk oder dgl. und W. benutzt wird. Um Wärmeverluste durch Strahlung zu vermeiden, ist der Behälter mit Filz umkleidet. Zur Prüfung des Bzn. füllt man das Rohr bis zu einer bestimmten Marke mit Bzn. (z. B. 5 ccm), steckt es in den Heizbehälter und beginnt mit der Erhitzung, indem man W. auf den gebrannten Kalk auftropfen läßt. Das Bzn. verdampft und die Dämpfe entweichen aus einem Ansatzrohr des oberen Teiles des graduierten Rohres,

wobei das Thermometer in jedem beliebigen Zeitpunkt die Temperatur angibt, bei der die Verdampfung erfolgt; außerdem läßt sich jederzeit durch Ablesen feststellen, welche Mengen Bzn. zwischen den einzelnen Temperaturgrenzen übergehen, bezw. wie groß der Rückstand ist. Auf diese Weise kann leicht Bzn. und andere KW-stoffe nach ihren Siedegrenzen beurteilt werden, was für Automobilzwecke sicherer ist als die Best. der D.

Kl. 42i. Nr. 167230 vom 12/5. 1905. [19/1. 1906].

Hermann Trapp, Wittenberg, Bez. Halle, *Jodprüfer für Bier*. Um Bier auf etwaigen Gehalt von unverzuckerter Stärke zu prüfen, verwendet man die *Jodprobe*, d. h. man setzt dem auf ein Glas- oder Porzellanstück gegossenen Biere einige Tropfen Jodlsg. zu, wodurch die Ggw. von noch so geringen Mengen *unverzuckerter Stärke* sich mit Sicherheit erkennen läßt. Der nun handliche App. besteht aus einem die Jodlsg. enthaltenden geneigt liegenden *Tropffläschchen*, das mit dem eine zur Aufnahme des zu prüfenden Bieres bestimmten Reagensschale enthaltenden Sockel der Flasche aus einem Stück Porzellan oder dgl. hergestellt ist. Dabei befindet sich die Schale unter der Tropföffnung (Tropfhahn) des Tropffläschchens.

Kl. 45g. Nr. 166437 vom 14/8. 1903. [5/1. 1906].

Alexanderwerk A. von der Nahmer, A.-G., Remscheid, *Verfahren und Einrichtung zum Entwickeln und Reifen von Käse*. Um den frischen Käse in richtiger Weise zur Reife zu bringen, wird er in einzelne voneinander unabhängige Zellen gebracht, in welchen die erforderlichen Änderungen der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur, und zwar in jeder Zelle unabhängig von der anderen, bewirkt werden.

Kl. 49i. Nr. 166823 vom 27/7. 1904. [6/1. 1906].

Deutsche Wachwitzmetall-Akt.-Ges., Nürnberg, *Verfahren zur Verbindung zweier verschiedener Metalle durch eine Aluminiumzwischenlage*. Die Verb. geschieht in der Weise, daß zwischen die zu verbindenden Metalle ein auf beiden Seiten mit dünnen Aluminiumschichten überzogenes Kupferblech gelegt wird, das nach Anwendung von Hitze und Druck (Walzen u. dgl.) die beiden Metalle verbindet. Auf diese Weise werden z. B. messingplattierte Stahlplatten hergestellt.

Kl. 53e. Nr. 167164 vom 26/2. 1904. [19/1. 1906].

Otto Zimmermann, Ludwigshafen a/Rh., und **C. H. Buchenau**, Düsseldorf-Reisholz, *Verfahren zum Bleichen und Sterilisieren von Getreide und Schälprodukten*. Das Bleichen und Sterilisieren von Getreide und Schälprod. geschieht durch Behandlung mit einer verd. wss. Lsg. von *Hydrosulfiten*; eine Schädigung des Klebers oder eine Beeinträchtigung der Backfähigkeit soll hindurch nicht bewirkt werden.

Kl. 53e. Nr. 166847 vom 20/9. 1904. [6/1. 1906].

Samuel Ridgway Kennedy, Philadelphia, *Verfahren zur Herstellung eines milchzuckerarmen Milchpräparates*. Zur Herst. dieses Milchpräparates unter gleichzeitiger Gewinnung von Milchzucker dampft man pasteurisierte Milch bis auf 11 bis 27° Bé., am besten im Vakuum, ein, kühlt sie ab u. läßt sie längere Zeit bei etwa 0° stehen. Den hierbei auskristallisierten, einen Teil der *Milchsalze* enthaltenden *Milchzucker* trennt man von der Fl. durch Filtration u. befreit ihn durch Waschen mit k., alkal. gemachtem W. von Eiweißstoffen, worauf das Filtrat bis auf einen beliebigen Grad weiter konzentriert wird.

Kl. 53. Nr. 166848 vom 20/9. 1904. [6/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166847 vom 20/9. 1904; vgl. vorstehend.)

Samuel Ridgway Kennedy, Philadelphia, *Verfahren zur Herstellung eines milchzuckerarmen Milchpräparates*. Um dem nach dem Verf. des Hauptpatentes gewonnenen Prod. den Geruch und die flüchtigen Öle der frischen Milch zu erhalten, wird nun der zu verarbeitenden Vollmilch zunächst die Sahne entzogen, worauf aus der restierenden Magermilch das milchzuckerarme Präparat gemäß dem Verf. des Hauptpatentes bereitet wird. Nunmehr wird dieses Prod. mit der Sahne dadurch innigst verbunden, daß beide unter hohem Vakuum, ohne Kochen, in fein zerstäubtem Zustande gegeneinander geführt werden.

Kl. 53. Nr. 166935 vom 22/3. 1905. [12/1. 1906].

George Kunick, London, *Verfahren zur Herstellung möglichst vollkommen homogenisierter Fettemulsionen*. Das auf verschiedene Weise bewirkte *Homogenisieren der Milch* durch Zerbrechen der Fettkügelchen schafft kein einheitliches Prod.; es finden sich neben den erwünschten sehr kleinen Fettkügelchen immerhin noch größere, ein Zeichen, daß die Homogenisierung nicht gleichmäßig durchgeführt ist. Um nun ein einheitlich homogenisiertes Prod. zu erhalten, wird die „homogenisierte“ Milch zentrifugiert, wobei sich ergibt, daß die Fettkügelchen, welche tatsächlich zu sehr kleinen Bruchteilchen zertrümmert sind, durch die Centrifugalkraft von der Magermilch nicht mehr getrennt werden können. Eine solche nahezu völlig homogenisierte Milch scheidet weder beim Stehen, noch beim Kochen wieder Sahne ab. Die abgeschiedenen Rahmteile können dem Verf. von neuem, allein oder in Mischung mit früher „homogenisierter“ Milch, unterworfen werden. Auch kann man die Milch zunächst in *Magermilch* u. *Rahm* zerlegen, den Rahm nach dem neuen Verf. völlig homogenisieren und dann wieder mit der Magermilch innig verbinden.

Kl. 57b. Nr. 167232 vom 24/9. 1904. [8/1. 1906].

Robert Krayn, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Dreifarbenrastern für die Farbenphotographie*. Zur Herst. der genannten Raster werden dünne, durchsichtige, in den drei Grundfarben gefärbte, schnelltrocknende Schichten aus Kolloidum oder anderem geeigneten Stoff in stets gleichbleibender Aufeinanderfolge der Farben so oft übereinander gegossen, bis die Summe der Einzelschichten einen Block von gewünschter Stärke ergibt. Aus diesem Block werden quer zur Schichtung dünne Platten geschnitten, welche beiderseitig poliert werden. Diese hergestellten dünnen Kollodiumplatten bilden einen äußerst feinen und gleichmäßigen Dreifarbenraster. Wird dieser mit einer panchromatisch leicht empfindlichen Schicht überzogen u. die Belichtung der Schicht durch den Raster hindurch vorgenommen, so erhält man nach dem Entw. ein Negativ, welches in der Durchsicht infolge seiner Vereinigung mit dem Raster in den Komplementärfarben des aufgenommenen Objektes erscheint. Von diesem läßt sich durch Reproduktion mittels einer gleichartigen Platte ein Diapositiv in den natürlichen Farben des aufgenommenen Objektes erhalten.

Kl. 80b. Nr. 167166 vom 12/2. 1904. [12/1. 1906].

Robert Müller, München, *Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse aus Asbest und Pech*. Eine die mannigfaltigsten Vorteile bietende *Isoliermasse aus Asbest* wird erhalten, wenn *Asbest*, mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen, mit einer Lsg. von *Pech* in leicht flüchtigen organischen Fl. gemengt und hiernach in bekannter Weise in Formen gepreßt und getrocknet wird.