Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 21. 23. Mai.

Apparate.

Vl. Staněk, *Vorteilhafte Zurichtung der Korkstopfen für Extrakteure.* Den Nachteil, dafs beim Extrahieren mit A. oder Ä. Dämpfe durch die Poren des Korkes gehen, die manche im Kork enthaltenen Stoffe herauslösen, wodurch einerseits der Kork schrumpft und zerbröckelt (besonders „Suberit"), andererseits die Lsg. mit fremden Stoffen verunreinigt wird, diese Nachteile werden beseitigt, wenn man den dicht schliefsenden Kork mit dünnem Stanniol oder Bleifolie überzieht. Als Klebemittel können Gummi arabicum, Gelatine, Wasserglas oder sonstige Stoffe verwendet werden, auf die das Lösungsmittel nicht einwirkt. Die gekrümmten Flächen beklebt man mit einer 4—5-fachen Lage von Stanniol, die untere Fläche mit einer 2-fachen, läfst trocknen und schneidet die Bohrung mit einem scharfen Bohrer so, dafs die Wand möglichst glatt ist. (Chem.-Ztg. **30**. 347. 14/4.) BLOCH.

Ganzhorn und Kling, *Neue Apparate und Maschinen zum Abfüllen flüssiger und halbflüssiger Substanzen.* Es werden *Fülltrichter*, *Füllaparate*, Abfüllapparate und Abfüllmaschinen beschrieben, welche gröfstenteils nach entsprechender Einstellung den Zufluſs der abzufüllenden Fl. selbsttätig regeln. — Interessenten seien auf das Original verwiesen. Zu beziehen von GANZHORN & KLING, Schwäbisch-Hall. (Pharm. Post **39**. 231—33. 15/4.) BLOCH.

Fr. Köhler, *Neuer Elektrodenhalter.* Es wird ein Halter beschrieben und in Zeichnungen vorgeführt, der es ermöglicht, die vom Elektrolyten umspülten Elektroden, ohne die Arbeit u. das Durchfliefsen des elektrischen Stromes unterbrechen zu müssen, parallel zueinander um annähernd mefsbare Gröfsen zu verschieben u. damit ihre Entfernung zu vergröfsern oder zu verringern. — Zu beziehen von FR. KÖHLER, Leipzig. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 326—27. 15/3.) BLOCH.

H. Kužel, *Eine neue Metallfadenglühlampe.* Diese Lampe, welche in der Fabrik von JOH. KREMENEZKY in Wien fabriziert wird, enthält Metallglühfäden, die aus den *Kolloiden von Metallen oder Metalloiden* von hoher Schmelztemperatur hergestellt werden, indem die beim Koagulieren der kolloidalen Lsgg. entstehende plastische und wie Ton formbare M. durch Hindurchpressen durch Edelsteindüsen zu Fäden geformt wird. Diese sind nach dem Trocknen sehr fest und verhalten sich, wahrscheinlich infolge Oxydation der feinen Teilchen, wie Leiter zweiter Klasse, nehmen aber beim Erhitzen auf Weifsglut metallische Eigenschaften an. Da sie keine organische Substanz, sondern nur W. als Bindemittel enthalten, sind sie ganz homogen u. frei von zahlreichen Übelständen. Einige Tabellen u. Kurven im Original illustrieren Effektverbrauch, Brenndauer etc. der Lampe. (J. f. Gasbel. **49**. 336—37. 14/4.) HAHN.

Grösche, *Patenthülse für Maximalthermometer.* Es wird eine *Hülse* beschrieben,

die an die Kopfschraube des *Thermometers* fest angeschraubt wird. Erfafst man die Hülse am Ende und führt damit ruckweise einige Schläge aus, so werden durch die elastische Feder der Hülse die Schläge in Vibrationen umgesetzt, und der Hg-Faden wird dadurch zurückgetrieben. — Zu beziehen von GRÖSCHE & KOCH, Ilmenau. (Pharm. Centr.-H. **47**. 264. 29/3.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Stark, *Über den Zusammenhang zwischen Translation und Strahlungsintensität positiver Atomionen.* Die Einatomigkeit des Hg-Dampfes und der Linienreichtum seines Spektrums stehen in keinem Widerspruch zu einander, da neben den neutralen Molekülen noch positive Atomionen vorhanden sind, die das Linienspektrum aussenden (vgl. S. 891). — Der Strahlungsdruck bewirkt einen Ausgleich zwischen der strahlenden und der kinetischen Energie der Gasmoleküle. Die Quelle der Lichtemission der Kanalstrahlen ist ihre kinetische Energie. Im Fall des Gleichgewichts zwischen strahlender u. kinetischer Energie ist die Strahlungsintensität proportional dem Quadrat der Translationsgeschwindigkeit; sie wächst rasch mit dem Quadrat der Translationsgeschwindigkeit. Aus der Änderung der Farbe des Kanalstrahlenbündels mit der Geschwindigkeit folgt, dafs mit wachsender Translationsgeschwindigkeit der positiven H-Ionen die Strahlungsintensität der kurzen Wellen rascher wächst, als die der langen. Um für verschiedene Wellenlängen die gleiche Strahlungsintensität zu erzielen, mufs die Translationsgeschwindigkeit um so mehr erhöht werden, je kleiner die Wellenlänge ist. Man kann die chemischen Elemente zur Emission ihrer Linienspektren veranlassen, so bald man mit Hilfe eines Ionisators (Flamme oder Stofs der Kathodenstrahlen etc.) positive Atomionen schafft und denen eine hohe Translationsgeschwindigkeit gibt (durch Erhöhung der Temperatur, durch grofse Stromstärke oder Verbrennung). Das bei niedriger mittlerer Temperatur wahrnehmbare Linienspektrum (in der positiven Lichtsäule oder im negativen Glimmlicht) entspricht keinem Gleichgewicht zwischen Emission und Translation.

Vf. betrachtet die Emission kosmischer Körper in ihrer Abhängigkeit von der Translationsgeschwindigkeit. Auf sehr stark bewegte Himmelskörper, wie Kometen, können die geäufserten Anschauungen vielleicht Anwendung finden.

Das Spektrum des Hg wird unter die verschiedenen Emissionsträger verteilt: ein-, zwei- und mehrwertige Atomionen. Die von einwertigen Atomionen herrührenden Linien (z. B. 2537) besitzen schon bei relativ kleinen Translationsgeschwindigkeiten (Temperatur der Bunsenflamme) eine merkliche Intensität. Die von mehrwertigen Atomionen emittierten Strahlen brauchen höhere Translationsgeschwindigkeiten (Temperaturen). Bei Erhöhung des Druckes, also der mittleren Temperatur im Hg-Lichtbogen, nimmt die Intensität der vom Vf. höherwertigen Atomionen zugeschriebenen Linie 4078 weit rascher zu, als die Intensität der benachbarten Linie 4047, die von zweiwertigen Atomionen emitttiert wird. Beim Stickstoff ist eine gröfsere translatorische Energie zur merklichen Emission des Linienspektrums notwendig, als beim Wasserstoff. (Physikalische Ztschr. **7**. 251—56. 15/1. [10/3.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Nasini und **M. G. Levi**, *Über die Radioaktivität der Quelle von Fuggi bei Anticoli.* Das Gas der Quelle ist etwa halb so radioaktiv, wie das der Gasteiner Grabenbäckerquelle, der stärksten bekannten. Die Quelle scheint die radioaktivste in Italien zu sein. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 307—8. [8/3.] Padua. Inst. f. allg. Chemie. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Chr. Winther, *Zur Theorie der optischen Drehung.* PATTERSON (J. Chem. Soc. London **87**. 33; C. **1905**. I. 1084. 1312) hat versucht, das Molekularvolumen in einfachen Zusammenhang mit der Drehung zu bringen. Seine Formel trifft nur für bestimmte Fälle zu, gilt aber nicht allgemein. Man mufs unterscheiden: I. Fälle, wo das Mol.-Gew. keine Bedeutung hat. Dann ist die Drehungsänderung $\Delta [\alpha]$ proportional der Änderung des spezifischen Volumens $\Delta v \cdot (\Delta [\alpha] = k \Delta v)$, k für einen Stoff in reinem oder gelöstem Zustande denselben Wert haben mufs, wofern er keine Verb. mit dem Lösungsmittel eingeht. Für reines *Nikotin* berechnet sich aus älteren Beststt. k zu 70, für dessen Lsg. in Aceton im Mittel zu 76. Hingegen ist für die Lsg. in W. $k = 1536$, in A. 629, in Propylalkohol 634. Da die k-Werte in jedem dieser 3 Lösungsmittel untereinander gut stimmen, dürften in diesen Fällen Verbb. mit dem Lösungsmittel vorliegen. Für die Lsgg. in Anilin und Toluidin bleibt k gar nicht konstant, was vielleicht auf die successive B. von Verbb. des Nikotins zurückzuführen ist.

II. Das Mol.-Gew. wirkt drehungsbestimmend. Indem die Drehung der Einzel- und der Doppelmoleküle in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration berücksichtigt wird, wird $\Delta [\alpha] = \Delta m_1 K + \Delta v K_1$, worin m_1 die Anzahl der Einzelmoleküle, K und K_1 empirisch berechenbare Konstanten bedeuten. Für die reinen Stoffe läfst sich danach, indem eine empirische Formel für die Abhängigkeit des Mol.-Gew. (also von m_1) von der Temperatur angenommen wird, $[\alpha]$ berechnen. Für *Diäthyltartrat* ($K_1 = 87$ gesetzt) u. einige andere Verbb. stimmen die so berechneten Werte von $[\alpha]$ mit den beobachteten gut überein. — Für Lsgg. liegen nur von *Diäthyltartrat* genügende Daten vor. Unter der Annahme, dafs zwischen Ester und Lösungsmittel keine Verbb. gebildet werden (dafs also der Wert K_1 für die reine Verb. auch in der Lsg. gilt), lassen sich nach der Beziehung zwischen $[\alpha]$ und m_1 aus den beobachteten Drehungen die Mol.-Geww. des reinen u. des gel. Stoffes bei verschiedenen Konzentrationen u. bei verschiedenen Temperaturen berechnen. So ist Diäthyltartrat unterhalb 180° schwach associiert, während es von LE BEL (C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 917) nach RAMSAYS Methode normal gefunden wurde. In wss. Lsgg. ist das Molekulargewicht normal, hier mufs der Einfluss desselben fortfallen; tatsächlich folgt diese Lsg. der ersten, einfacheren Formel, und k ist in genügender Übereinstimmung mit K_1 der reinen Verb. gleich 72. Für die Lsgg. in Bzl. und Chlf. versagt die obige Formel, offenbar weil hier Verbb. des Esters mit dem Lösungsmittel bestehen.

Nach seiner Theorie gibt Vf. schliefslich folgende Einteilung der optisch-aktiven Stoffe. Die erste Gruppe bilden anomal dispergierende Stoffe, das sind solche, deren Einzel- u. Doppelmolekel entgegengesetzte Drehungsrichtungen u. verschiedene Dispersion besitzen. Die 2. Gruppe: Stoffe, deren Einzel- u. Doppelmoleküle dieselben Drehungsrichtungen, aber verschiedene Dispersion besitzen. Die 3. Gruppe: Stoffe, deren verschiedene Molekelarten dieselbe spezifische Drehung besitzen, wo also die Variation der Drehung nur von derjenigen des spezifischen Volumens abhängt. — Ferner kann man die Stoffe in solche einteilen, wo eine Vergröfserung der spezifischen Drehung mit einer Vergröfserung des spezifischen Volumens (*rotodilatierend* r. d.) oder mit einer Verkleinerung desselben (*rotokontrahierend* r. c.) verknüpft ist. Danach ist Nikotin r. d., Diäthyltartrat r. c. (Z. f. physik. Ch. **55**. 257—80. 18/4. [Januar.] Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.)

W. A. ROTH-Greifswald.

M. A. Rosanoff, *Über die Grundlage der optischen Übereinanderlagerung.* (*Vorläufige Mitteilung.*) GUYE und GAUTIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 403 und spätere Arbeiten) und unabhängig von ihnen WALDEN (Z. f. physik. Ch. **15**. 638; **17**. 720; C. **95**. I. 315) haben die Richtigkeit der Annahme VAN'T HOFFS („Die Lagerung der Atome im Raume", 2. Auflage, 1894, Seite 120) bestätigt, wonach

in Molekülen mit zwei oder mehr asymmetrischen C-Atomen die Rotation, die von einem der unsymmetrischen C herrührt, unabhängig ist von der Stellung der Gruppen um die anderen unsymmetrischen C-Atome. Vf. hat nun in der experimentellen Arbeit von GUYE und GAUTIER sowohl als auch von WALDEN Irrtümer gefunden und ist andererseits zu der Überzeugung gekommen, daſs die wenigen bekannten Tatsachen, die mit der Grundlage der optischen Übereinanderlagerung in Zusammenhang stehen, dieser mehr widersprechen als sie stützen.

GUYE und GAUTIER haben z. B. den Di-l-amyläther, $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5)(CH_3)$, untersucht und fanden für ihn ein bestimmtes optisches Drehungsvermögen. Dann lieſsen sie l-Amylbromid auf racemisches Na-Amylat wirken u. erhielten ein Gemisch, dessen Drehungsvermögen halb so groſs war als das des Äthers mit den zwei aktiven Gruppen. Ohne dies Ergebnis als Beweis für die Annahme VAN'T HOFFs ansehen zu können, ist Vf. überzeugt, daſs im einen Fall reiner aktiver Amyläther die Drehung verursacht hat, während im anderen Fall dieser aktive Äther zur Hälfte mit inaktivem Mesoäther gemischt war, also auch nur die halbe Drehung äuſsern konnte.

Ein ähnlich einfache Deutung lassen die übrigen Beobachtungen GUYE und GAUTIERs u. auch WALDENs zu, die sich auf das Verhalten der Ester aus aktiven Alkoholen u. SS. beziehen. Allerdings hat eine Mischung aus gleichen Teilen des l-Amylesters der racemischen Mandelsäure ($[\alpha]_D = +2{,}76°$) und des racemischen Amylesters der l-Mandelsäure ($[\alpha]_D = -96{,}46°$) dasselbe Drehungsvermögen wie l-Amyl-l-mandelsäureester ($[\alpha]_D = -94{,}02°$), doch erklärt sich das so, daſs in dem Gemisch die Ester der l-Amyl-l-mandelsäure u. l-Amyl-d-mandelsäure, der d-Amyl-l-mandelsäure und l-Amyl-l-mandelsäure zu gleichen Teilen anwesend sind, daſs die optischen Wrkgg. der beiden mittleren SS. sich aufheben, und das Ganze sich wie l-Amyl-l-mandelsäure verhält. Die Tatsache aber, die LANDOLT als Beweis für die optische Übereinanderlagerung herangezogen hat, daſs die Molekularrotation des Amylesters der Amylessigsäure gleich der Molekularrotation eines Gemisches Amylacetat + Amylessigsäure ist, würde, selbst wenn sie allgemein zu beobachten wäre, nur zu dem Theorem führen, daſs das Drehungsvermögen eines aktiven Radikals unabhängig ist von der chemischen Zus. des übrigen Moleküls.

Aus allen bekannten Tatsachen heraus kann man nur zu folgender Annahme kommen: Das optische Drehungsvermögen eines asymmetrischen C-Atoms hängt von der Zus., der Konstitution und der Konfiguration jeder der 4 mit ihm verbundenen Gruppen ab. Die Ungewiſsheit der VAN'T HOFFschen Hypothese ergib sich aus der Betrachtung einer Anzahl substituierter Malon- und Fumarsäureester des l-Amylalkohols, deren Molekularrotation zwischen 11,17 und 20,07° schwankt, und aus der Regellosigkeit der Molekularrotation des l-Amyl-d-, meso- u. l-tartrats, $[M]_D = +50{,}66$, $+13{,}83$ und $-31{,}12°$. Dabei ist die Drehung für l-Amyl-d-tartrat nach allgemein geltender Methode durch Addieren der Drehungen für r-Amyl-d-tartrat ($+40{,}89°$) u. l-Amylracemat ($+9{,}77°$), die von l-Amyl-l-tartrat durch Addition der Drehungen von r-Amyl-l-tartrat ($-40{,}89°$, durch Umkehrung des Vorzeichens für r-Amyl-d-tartrat erhalten) u. l-Amylracemat ($+9{,}77°$) bestimmt worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 525—33. April. [5/1.*] HAVEMEYER Chem. Lab. New-York. Univ.) LEIMBACH.

J. B. Goebel, *Über eine Modifikation der Van't Hoffschen Theorie der Gefrierpunktserniedrigung. II.* Vf. ist von NERNST brieflich darauf aufmerksam gemacht worden, daſs seine (Z. f. physik. Ch. **53**. 213; C. **1905**. II. 1149) gegebene Entwicklung einer Beziehung zwischen der Konzentration c' einer wss. Lsg. und der Gefrierpunktserniedrigung Δ unrichtig ist. Vf. verzichtet nunmehr auf eine

theoretische Ableitung und stellt für diese Beziehung empirisch (im Anschluſs an RAOULTsche Messungen für Rohrzucker) folgende Gleichung auf:

$$c' = 0{,}391\,\Delta + \frac{\Delta}{6{,}67 + 4{,}2\,\Delta + 9{,}2\,\Delta^2 - 8{,}4\,\Delta^3 + 3{,}4\,\Delta^4}.$$

Diese Gleichung stellt die Beitst. von RAOULT und von JAHN für Lsgg. von KCl, NaCl, LiCl, KBr und A. sehr gut dar; sie kann daher als Näherungsformel zur Berechnung der Konzentration von wss. Lsgg. dienen. (Z. f. physik. Ch. **55**. 315—20. 18/4. [Febr.] Mainz.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Philippe A. Guye, *Über das Atomgewicht des Stickstoffs.* Der internationale Atomgewichtsausschuſs (vgl. S. 427) hat beschlossen, für den Augenblick die alte Zahl 14,04 als At.-Gew. des N beizubehalten. Dieser Beschluſs ist unberechtigt, denn sämtliche neueren Unterss. verschiedener Forscher nach voneinander unabhängiger Methoden haben übereinstimmend zu dem niedrigeren Werte 14,01 geführt. Diese Zahl ist direkt durch Vergleich mit O gefunden, also von etwaigen Fehlern in den Atomgewichtsbestst. bei anderen Elementen unabhängig. Die baldige Annahme des neuen Wertes empfiehlt sich um so mehr, weil sie dem allgemein üblichen, abgerundeten Werte 14 näher kommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1470—75. 21/4. [19/3.] Genf. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

Ernst Dorn, *Über das Verhalten von Helium in einem Platin-Iridium-Gefäſs bei hohen Temperaturen.* Nach Verss. von **F. Cario**. He wird in einem 8 ccm fassenden Gefäſs aus 0,24 mm starkem Pt-Ir 30—60 Min. auf 640—1420° erhitzt. Das He enthielt nur etwas Ar, kein H_2 u. kein CO. Der Druck in dem Cylinder bleibt vollkommen konstant, so daſs man hoffen darf, daſs sich He in Pt-Ir-Gefäſsen auch bei hohen Temperaturen als thermometrische Substanz verwenden läſst. (Physikalische Ztschr. **7**. 312. 1/5. [16/3.] Halle a/S. Physikalisches Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Robert Marc, *Über die Phosphoreszenzspektren (Kathodolumineszenzspektra) der seltenen Erden und die drei neuen Crookesschen Elemente Ionium, Incognitum und Victorium.* CROOKES hat aus Beobachtung an Kathodolumineszenzspektren auf die Existenz dreier neuen Elemente geschlossen, denen er die Namen Victorium, Ionium, Incognitum beilegte, ohne daſs er die Elemente auch nur in einigermaſsen reiner Form erhalten hatte. Vf. weist nun auf Grund seiner Unterss., die er in Gemeinschaft mit **E. Baur** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2460; C. **1901**. II. 878) gemacht hat, nach, daſs die Folgerungen aus diesen physikalischen Erscheinungen mit gröſster Vorsicht aufzunehmen sind, und daſs derartige Beobachtungen zur Identifizierung neuer Elemente gar nicht geeignet sind. Daher hätte die Benennung der Elemente, was URBAIN ebenfalls bereits ausgesprochen hat, so lange unterbleiben sollen, bis die Stoffe wenigstens einigermaſsen isoliert worden sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1392—93. 21/4. [2/4.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. Manchot, *Über die Konstitution der Chromsäure.* Bei der Oxydation von Fe- und Ti-Oxydul durch Chromsäure in Ggw. von HJ werden drei Äquivalente Sauerstoff umgesetzt, ebenso bei der Oxydation von UO_2 zu UO_3, wie Vf. findet. Mit steigender HJ-Konzentration steigt der Jodwert rasch zu einem Maximum, das ein Äquivalent beträgt. Nebenrkk. (zwischen HJ und CrO_3, zwischen Uranisalz und HJ) stören wenig oder gar nicht. Während also beim Fe und Ti das Akti-

vierungsverhältnis 1 : 2 ist, ist es hier 2 : 1. Drei Äquivalente Sauerstoff müssen also in dem Chromsäuremolekül in direktem Zusammenhang stehen. Die Konstitutionsformel dürfte daher sein: $O{=}Cr{<}^{O}_{O}$. Damit steht die von MARIGNAC bestrittene Ozonentw. beim Erhitzen von $K_2Cr_2O_8$ mit konz. H_2SO_4 im Zusammenhang. Die erste Phase der Oxydation ist die Anlagerung der CrO_3 an die oxydable Substanz. Der weitere Verlauf des Oxydationsprozesses läfst sich durch Sauerstoffverkettung glatt erklären (Überspringen der nächsten stabilen Stufe bei der B. eines „Primäroxyds"). Charakteristisch für die B. des Peroxyds ist das Verhalten der Chromsäure gegen Ameisensäure. Erhitzt man eine Chromsäurelsg. bis zur beginnenden O_2-Entw., so erhält man zunächst kein O_3; sobald man Ameisensäure zusetzt, tritt sofort merkbare O_3-Entw. auf, Peroxydbildung anzeigend. Die Analogie mit der Autoxydation ist deutlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1352—56. 21/4. [15/3.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Koenigsberger, *Über den Temperaturgradienten der Erde bei Annahme radioaktiver und chemischer Prozesse.* Die beim Zerfall von Ra entwickelte Wärme kann bei der grofsen Verbreitung des Ra die Erdwärme vollständig erklären, auch wenn die jeweilig vorhandene absolute Menge des Elements minimal ist. Bei höherer Temperatur mufs der Zerfall des Ra aufhören. Bei steigender Temperatur wird das unter Wärmeabsorption gebildete System Ra-β begünstigt. Eine Abnahme des Ra-Zerfalls in gröfserer Erdtiefe wäre möglich, aber die Temperaturen müfsten sehr hohe sein. Doch ist über die Änderung der Zerfallswärme mit der Temperatur noch nichts sicheres bekannt. — Vf. diskutiert mathematisch die verschiedenen Möglichkeiten, dafs die wärmeentwickelnden, chemischen Rkk. gleichmäfsig in der ganzen Erde, nur in einer oberflächlichen Schicht oder nur in einer tiefer liegenden Schicht stattfinden. Der Temperaturgradient in tiefen Bohrlöchern und die Wärmeleitfähigkeit der Gesteine sind bekannt. Die Diskussion ergibt, dafs die FOURIERsche Abkühlungshypothese den tatsächlichen Gang des Gradienten nicht erklärt. Wahrscheinlicher ist es, dafs ein Teil der Erdwärme von radioaktiven Stoffen geliefert wird u. dafs die Wärmeproduktion nach der Tiefe rasch abnimmt. Ob die Menge der radioaktiven Stoffe mit der Tiefe rasch abnimmt, oder ob die erhöhte Temperatur nur die Rk. hindert, läfst sich zur Zeit nicht entscheiden. Die aus der Tiefe kommenden Prodd. vulkanischer Tätigkeit sind nicht stärker radioaktiv als die Sedimentgesteine der Erdoberfläche. (Physikalische Ztschr. **7**. 297 bis 300. 1/5. [6/3.] Freiburg i/B.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Byk, *Über die Absorptionsspektra komplexer Kupferverbindungen im Violett und Ultraviolett.* Wegen der mangelhaften Entw. der anorganischen Strukturlehre ist es wenig aussichtsvoll, zwischen der Natur eines anorganischen Komplexes und der Absorption Beziehungen zu finden. Aussichtsvoller erscheint die Lsg. dieses Problems durch Unters. von organischen Verbb. mit Metallen, z. B. einer komplexen Cu-Weinsäureverb. (FEHLINGscher Lsg.) zu sein, bei der eine Abdissociation des Cu nicht zu erwarten ist. Solche Cu-Verbb. (auch der Citronensäure, des Glycerins etc.) zeigen in alkal. Lsg. die bekannte tiefblaue Färbung, die wohl dem $^{O}_{O}{>}Cu$ eigentümlich ist. Das *salicylsaure* Cu-Alkali ist intensiv grün. Die Absorption im roten Ende des Spektrums ist nicht merklich von der der aliphatischen Verbb. verschieden, dagegen erstreckt sich aus dem Ultraviolett ein Absorptionsstreifen in das sichtbare Gebiet, wodurch die Lsg. allein gelb sein würde, sich aber mit dem Blau des Cu zu grün superponiert. Nach HARTLEY u. DUNSTAN beginnt die Absorption der aromatischen Verbb., wie Phenole, Salicylsäure, im nahen Ultraviolett, bei den alipha-

tischen erst bei kürzeren Wellenlängen. Die Verss. zeigen nun, daſs durch das Cu das Absorptionsgebiet wie bei den aromatischen auch bei den aliphatischen nach dem roten Ende hin verschoben wird. Das Cu ist also ein bathochromes Element und ist als $\overset{O}{O}>Cu$ neben die Auxochrome OH und NH_2 zu stellen. Im salicylsauren Cu-Alkali tritt es in der organischen Rolle des Bathochroms und in der anorganischen eines gefärbten Metalles auf. — *Chinasaures* Cu-Alkali und die alkal. Cu-haltige Lsg. des *Quercits* (hydroaromatischer Verbb.) gaben eine blaugrüne Färbung, die zwischen der der aliphatischen und der aromatischen liegt.

Über die experimentelle Anordnung und die Einzelheiten der Verss. und ihrer Ergebnisse wird auf das Original verwiesen. Hier ist noch zu erwähnen, daſs äquimolekulare Lsgg. verschiedener Cu-Salze, wie $CuBr_2$, $CuCl_2$ u. $CuSO_4$ in konz. Lsg. verschiedene Farbe haben, daſs sich aber die Durchlässigkeitsgrenze mit wachsender Verdünnung demselben Werte der Wellenlänge für die verschiedenen Cu-Salze nähert. $CuBr_2$ zeigt bei gewissen Konzentrationen einen nach beiden Seiten begrenzten Absorptionsstreifen im Ultraviolett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1243—49. 21/4. [12/3.] Berlin. Photochem. Lab. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Ém. Vigouroux, *Über die reinen Ferromolybdäne: Beitrag zur Kenntnis ihrer Bestandteile.* (Forts. von S. 1486). *Verb.* Fe_2Mo, durch Behandeln der Schmelzen mit weniger als 46,16% Mo mit wss., u. zwar um so konzentrierterer HCl (5—25%ig.), je höher der Mo-Gehalt ist; graue, metallische, nicht magnetische M., D^0. 8,90. Wird von Cl bei gewöhnlicher Temperatur langsam, von 250° ab sehr heftig, von O u. S bei Rotglut unter Glüherscheinungen, von Wasserdampf bei Dunkelrotglut angegriffen. Wss. HF ist wirkungslos, wss. HCl besitzt eine geringe, HCl-Gas eine kaum merkliche Wrkg., ebenso verd. H_2SO_4. Konz. h. H_2SO_4, ebenso HNO_3, und zwar schon in verd., k. Zustande, u. Königswasser lösen die Verb. völlig auf, desgleichen Jod in Ggw. von h. W. Wss. Kalilauge reagiert nicht, schm. KOH heftig; schm. Alkalicarbonate wirken langsam, schm. KNO_3 u. $KClO_3$ noch langsamer. — Die *Verb.* Fe_3Mo_2, erhalten aus Schmelzen mit 53% Mo durch Einw. von h. 30%ig. HCl oder salzsaurer Kupferchloridlsg., ist nicht magnetisch, besitzt die D. 9,16 und ähnliche Eigenschaften wie die vorhergehende Verb. — *Verb.* FeMo, aus Schmelzen mit 54—63% Mo durch Behandeln derselben mit noch konzentrierterer, h. HCl oder Kupferchloridlsg., D^0. 9,01, nicht magnetisch. Wird in Cl bei 285°, in O bei Rotglut glühend, von Jodw., konz. sd. H_2SO_4, HNO_3, schm. KOH etc. völlig zers. Wss. HF, wss. oder gasförmige HCl, verd. H_2SO_4 und. verd. Kalilauge greifen die Verb. nicht oder kaum an, schm. KNO_3 reagiert leichter, schm. $KClO_3$ unter Glüherscheinungen. — *Verb.* $FeMo_2$, aus den Schmelzen mit 64—77% Mo durch Einw. von konz. salzsaurer Kupferchloridlsg., D^0. 9,41, nicht magnetisch. Wird von Cl bei 305°, von O bei 350° unter Glüherscheinungen, von S kaum angegriffen. Jodwasser wirkt langsam ein, SS. reagieren in gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Körpern, h. Disulfat und schm. KNO_3 greifen die Verb. unter Glüherscheinungen an, desgleichen $KClO_3$ vor dem Schmelzen. Die Alkalicarbonate, vor allem aber die Nitrate und Chlorate, wirken also auf diese Ferromolybdäne um so leichter ein, je höher deren Mo-Gehalt ist. — Die Ferromolybdänschmelze mit 77,81% Mo hinterläſst bei wiederholter Einw. von HCl-Gas bei Rotglut schliefslich nahezu völlig reines Mo. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 928—30. [17/4.*].) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier und **A. Krell**, *Über Verbindungen der Palladohalogenide mit aliphatischen Basen.* (Forts. von S. 1085.) Die Vff. hatten beobachtet, daſs die aromatischen Amine mit Ausnahme des Benzylamins Palladosamminderivate ohne B. eines Zwischenprod. liefern. Jetzt wurde gefunden, daſs die primären aliphatischen Amine

sich den Palladohalogeniden gegenüber wie NH_3 verhalten, indem sie zunächst ein Derivat des VAUQUELINschen Salzes liefern. Hieraus entstehen die Palladosammin-derivate 1. durch Erhitzen, 2. durch Einengen der wss. Lsgg., 3. dadurch, daſs man die Präparate in überschüssiger Base unter schwachem Erwärmen löst und die Lsg. konz. oder mit S. versetzt oder auch dadurch, daſs man zur Lsg. der Base nur soviel Pd^{II}-Halogenidlsg. gibt, daſs kein Nd. erfolgt. Aus dem Bromid und Chlorid konnten die Basen durch Ag_2O in Lsg. erhalten werden. Durch Zusatz von HCl, HBr oder HJ entstanden daraus die entsprechenden Salze. Alle Palladosammin-derivate lösen sich in NH_3 farblos auf.

Die direkt entstehenden Ndd. mit sekundären, aliphatischen Aminen sind gelb. Die Derivate des *Dimethylamins* sind in überschüssiger Base l., die des *Diäthylamins* unl. A) Derivate des VAUQUELINschen Salzes. *Pd^{II}-Tetra-methylamin-chlorid-Pd^{II}-chlorid*, Pd^{II} = Pallado, $Pd[CH_3 \cdot NH_2]_4Cl_2 \cdot PdCl_2$, rosenrote, verfilzte Nädelchen wie die folgenden. — *Pd^{II}-Tetra-methylamin-bromid-Pd^{II}-bromid*, $Pd[CH_3NH_2]_4Br_2 \cdot PdBr_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-äthylamin-chlorid-Pd^{II}-chlorid*, $Pd[C_2H_5NH_2]_4Cl_2 \cdot PdCl_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-äthylamin-bromid-$Pd^{II}$-bromid*, $Pd[C_2H_5NH_2]_4Br_2 \cdot PdBr_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-propylamin-chlorid-Pd^{II}-chlorid*, $Pd[C_3H_7 \cdot NH_2]_4Cl_2 \cdot PdCl_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-propylamin-bromid-Pd^{II}-bromid*, $Pd[C_3H_7NH_2]_4Br_2 \cdot PdBr_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-i-butylamin-chlorid-Pd^{II}-chlorid*, $Pd[C_4H_9HN_2]_4Cl_2 \cdot PdCl_2$. — *$Pd^{II}$-Tetra-i-butylamin-bromid-Pd^{II}-bromid*, $Pd[C_4H_9NH_2]_4Br_2 \cdot PdBr_2$. — B. Palladosamminderivate. *Pd^{II}-Dimethylamin-chlorid*, $Pd[CH_3 \cdot NH_2]_2Cl_2$. — *$Pd^{II}$-Dimethylamin-bromid*, $Pd[CH_3 \cdot NH_2]_2Br_2$. — *$Pd^{II}$-Dimethylamin-jodid*, $Pd[CH_3 \cdot NH_2]_2J_2$. — *Pd^{II}-Diäthylamin-chlorid*, $Pd^{II}[C_2H_5NH_2]Cl_2$. — *Pd^{II}-Diäthylamin-bromid*, $Pd[C_2H_5NH_2]_2Br_2$. — *Pd^{II}-Diäthylamin-jodid*, $Pd[C_2H_5NH_2]_2J_2$. — *Pd^{II}-Dipropylamin-chlorid*, $Pd[C_3H_7NH_2]_2Cl_2$. — *Pd^{II}-Dibropylamin-bromid*, $Pd[C_3H_7NH_2]Br_2$. — *Pd^{II}-Dipropylamin-jodid*, $Pd[C_3H_7NH_2]J_2$. — *Pd^{II}-Di-i-butylamin-chlorid*, $Pd[C_4H_7NH_2]_2Cl_2$. — *Pd-Di-i-butylamin-bromid*, $Pd[C_4H_7NH_2]_2Br_2$. — *Pd^{II}-Di-i-butylamin-jodid*, $Pd[C_4H_7NH_2]_2J_2$. — *Pd^{II}-(Di)-dimethylamin-chlorid*, $Pd[(CH_3)_2NH]_2Cl$. — *Pd^{II}-(Di)-dimethylamin-bromid*, $Pd[(CH_3)_2NH]_2Br_2$. — *Pd^{II}-(Di)-diäthylamin-chlorid*, $Pd[(C_2H_5)_2NH]_2Cl_2$, grüne Kristalle. — *Pd^{II}-(Di)-diäthylamin-bromid*, $Pd[(C_2H_5)_2NH]_2Br_2$, grüngelbe Nädelchen. — C. Doppelsalze. *Pd^{II}-Chlorid-methylamin-chlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$, rotbraune Blättchen. — *Pd^{II}-Bromid-methylamin-bromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2CH_3 \cdot NH_2 \cdot HBr$. — *$Pd^{II}$-Chlorid-äthylamin-chlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$, braune Blättchen. — *$Pd^{II}$-Bromid-äthylamin-bromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr$, rote Blättchen. — *$Pd^{II}$-Chlorid-propylamin-chlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl$, braune Blättchen. — *$Pd^{II}$-Bromid-propylamin-bromhydrat*, $Pd^{II}Br_2 \cdot C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HBr$, dunkelrotbraune Blättchen. — *Pd^{II}-Chlorid-i-butylamin-chlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2C_4H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl$, braune Blättchen. — *$Pd^{II}$-Bromid-i-butylamin-bromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_4H_9 \cdot NH_2 \cdot HBr$, rotbraune Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1292—99. 21/4. [22/3.] Erlangen. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. IV. Teil: Ebullioskopische Methoden.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. **46**. 103; **54**. 129; **55**. 207; C. **1904**. I. 573; ferner S. 536 u. 1520.) Um zu bestimmen, inwieweit der früher nach der elektrolytischen Methode bestimmte Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ für die organischen Lösungsmittel übereinstimmt mit dem aus osmotischen Messungen berechneten $\alpha = i-1$, bestimmt Vf. die Molekulargröſse des „Normalelektrolyten“ $N(C_2H_5)_4J$ mit Hilfe des BECKMANNschen Siedeapp. in folgenden Lösungsmitteln. 1. *Methylalkohol.* Siedekonstante $K = 8{,}4$ nach JONES. — 2. *Äthylalkohol.* $K = 11{,}5$ nach BECK-

MANN. — In diesen beiden Lösungsmitteln zeigen beide Methoden starke Ionenspaltung an, doch sind die mit Hilfe der Leitfähigkeit bestimmten Werte für den Dissociationsgrad viel höher als die nach der osmotischen Methode erhaltenen. Dafs dies allgemein für alkoh. Lsgg. gilt, zeigt eine Tabelle für die nach beiden Methoden ermittelten α-Werte von verschiedenen binären Salzen in methyl-, äthyl-, propyl- und amylalkoh. Lsg. Die Diskrepanz wird um so gröfser, je gröfser die Konzentration des Elektrolyten, je komplexer die Ionen und je komplexer das Lösungsmittel ist. Eine Deutung dafür ergibt sich daraus, dafs der Associationsgrad des gel. Salzes um so kleiner ist, je gröfser das Associationsvermögen des Lösungsmittels ist, das von den niederen Homologen zu den höheren abnimmt. Eine andere Ursache der Unstimmigkeit der α-Werte ist, dafs $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ gesetzt wurde, während bei den relativ grofsen Konzentrationen der osmotischen Messungen eigentlich die Abhängigkeit von der Viskosität η berücksichtigt werden müfste, wonach $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{\eta_v}{\eta_\infty}$ wird. Ferner kann die osmotische Methode schon deshalb geringere α-Werte ergeben, weil die osmotischen Daten bei der Siedetemperatur, die elektrolytischen Werte aber bei 25° bestimmt wurden. — 3. *Acetonitril.* Für die Siedekonstante K berechnet sich theoretisch nach der VAN'T HOFFschen Gleichung 14,6. Vf. bestimmt $K = 13{,}0$ in Übereinstimmung mit früheren Werten. — 4. *Propionitril.* Vf. bestimmt $K = 18{,}7$ (theoretischer Wert 20,37).

5. *Nitromethan.* Vf. bestimmt $K = 19{,}5$ (theoretisch 24,38). In diesen letzten 3 Lösungsmitteln sind die für den Dissociationsgrad des Normalelektrolyten nach der elektrolytischen und nach der osmotischen Methode erhaltenen Werte praktisch identisch. — 6. *Methylrhodanid.* $K = 26{,}4$ (theoretisch 28,3). Bei Zusatz des Salzes $N(C_2H_5)_4J$ zu diesem Lösungsmittel tritt statt einer Erhöhung eine Erniedrigung des Kp. ein. Auch andere Salze, wie CdJ_2 und NH_4CNS, bewirken in Methylrhodanid eine mit der Salzkonzentration zunehmende Siedepunktserniedrigung. Auch nach sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit zeigt sich diese eigenartige Erscheinung, die, wie besondere Verss. zeigen, nicht auf eine Zers. des Elektrolyten oder des Lösungsmittels zurückzuführen ist und die vorderhand nicht erklärt werden kann. — Bezüglich der Siedekonstanten K ist noch zu bemerken, dafs die experimentell bestimmten K-Werte durchwegs um etwa 8% kleiner sind als die nach der VAN'T HOFFschen Gleichung berechneten. (Z. f. physik. Ch. **55**. 281—302. 18/4. 1906. [Nov. 1905.] Physik.-chem. Inst. Polytechn. Riga.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Diels und **Emil Abderhalden**, *Über die Hydrierung des Cholesterins.* Auf die gleich betitelte Abhandlung von NEUBERG (S. 1326) erwidern Vff., dafs sie zu der Zeit, als der Hinweis von NEUBERG und RAUCHWERGER auf die Reduzierbarkeit des Cholesterins mittels Amylalkohol + Na veröffentlicht wurde, ihr mit dem *„Dihydrocholesterin"* NEUBERGS identisches *α-Cholestanol* bereits genau untersucht hatten, dafs also von einer Verletzung älterer Rechte durch ihre Arbeit nicht die Rede sein kann. — Im Gegensatz zu NEUBERG sind sie der Ansicht, dafs — falls die von HUMNICKI und BONDZYNSKI für das *Koprosterin* gegebene Beschreibung richtig ist — eine Identität des α-Cholestanols = Dihydrocholesterins mit dieser Substanz ausgeschlossen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1371—73. 21/4. [4/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Wl. Gulewitsch u. **Th. Wasmus**, *Über die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf die Ketone der Grenzreihe.* Nach LJUBAWIN (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **13**. 505) werden Aminonitrile, bezw. Aminosäuren aus Aldehyden und Ammoniumcyanid

erhalten. Diese Rk. hat der eine der Vff. bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1900; C. **1900**. II. 313) auf das Aceton und jetzt auf andere Ketone der Reihe $(C_nH_{2n+1})_2CO$ übertragen. Eine B. von Imino- und Oxynitrilen wie bei den Aldehyden findet nicht statt. Die Ausbeute bei den verschiedenen Ketonen schwankt zwischen 42—88%. Während die bisher beschriebenen Aminonitrile wenig beständige, nicht unzersetzt destillierbare Öle sind, konnten die Vff. die von ihnen erhaltenen Verbb. unter vermindertem Druck unverändert destillieren; auch zeigten sie beim Aufbewahren zum Teil grofse Beständigkeit. — Die Aminonitrile haben wie die Amine einen charakteristischen Geruch, reagieren alkal., bilden mit SS. Salze und verdrängen die Oxyde der Schwermetalle aus ihren Salzen; sie geben mit $HgCl_2$ und $AgNO_3$ kristallinische Verbb. Sie zeigen die Isonitrilrk., reagieren aber zum Unterschied von den primären Aminen nicht mit Nitroprussidnatrium und Brenztraubensäure, bezw. Aceton, geben auch keine Senfölrk. Durch SS. werden sie in Aminosäuren, bezw. deren Amide übergeführt. Bei der Einw. von Na + A. wird die CN-Gruppe durch H ersetzt. Sie reduzieren in der Wärme $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ und Hg_2O_2 und bilden nicht selten mit $AgNO_3$-Lsg. AgCN. Beim Kochen mit W. werden sie in die Ketone und $NH_4 \cdot CN$ gespalten. Bei längerem Aufbewahren der salzsauren Salze tritt eine geringe Zers. ein.

Bei der Synthese der Aminosäuren aus den Ketonen wurde das Ammoniumcyanid in der nach ITNER (BEILSTEIN, Hptw. I. 1413) bereiteten wss. Lsg. angewendet, für die Darst. der Aminonitrile das nach LJUBAWIN (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **14**. 282, vgl. BINEAU, Ann. Chim. Phys. [2] **67**. 231) bereitete trockene Salz oder seine alkoh. Lsg., sowie in Ggw. von A. die von JAY und CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 59; C. **94**. I. 413) empfohlene Lsg. — Die Aminonitrile wurden durch 2-stdg. Erhitzen etwa gleichmolekularer Mengen der Ketone u. des Ammoniumcyanids auf 60—70° unter Druck oder durch 20-stdg. Einw. der Komponenten bei Zimmertemperatur erhalten. Die Lsg. wurde dann mit HCl angesäuert und nach dem Ausäthern mit NH_3 alkal. gemacht, wiederholt mit Ä. ausgeschüttelt, und aus der äth. Lsg. die Aminonitrile durch HCl-Gas als Hydrochloride gefällt. Aus der wss. alkal. Lsg. wurden nach dem Kochen mit HCl und Eindampfen die Hydrochloride der Aminosäuren, aus diesen dann die freien SS., bezw. ihre Cu-Salze gewonnen.

Aceton und Ammoniumcyanid gaben bis zu 77% Ausbeute an Aminosäure. — *α-Aminoisobuttersäurenitril* [*2-Amino-2-methylpropannitril-(1)*], $CH_3 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2$. Fl., Kp_{12}. 49—50° (korr.); ll. in W., A., Ä. und Bzl.; $D^{16,9}_4$. 0,8899; riecht aminartig mit einem kampferartigen Anflug; die wss. Lsg. reagiert alkal. Beim Stehen an der Luft scheiden sich sternförmig gruppierte Nadeln ab. Bei der Reduktion mit Na und A. entstehen Isopropylamin, Ammoniak, HCN, bezw. Ameisensäure. — $C_4H_8N_2 \cdot HCl$. Vier- oder sechsseitige, schiefe, ausgezogene Täfelchen oder Nadeln, schm. unscharf bei 144—146°; sll. in absol. A. und W.; unl. in CS_2, Bzl., Aceton, Chlf., PAe., Ä.; die wss. Lsg. zeigt mit Lakmus saure Rk. — $(C_4H_8N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. — Das aus dem salzsauren Salz, Benzoylchlorid und Na_2CO_3 dargestellte *Benzoyl-α-aminoisobuttersäurenitril*, $C_4H_7N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, scheidet sich aus w. A. in glänzenden, bei 168,5° (korr.) schm. Nadeln aus, ist unl. in KOH, W. und PAe., zwl. in Ä. und k. A., ll. in w. A. und Bzl. — Das *salzsaure α-Aminoisobuttersäureamid* [*2-Amino-2-methylpropanamid-(1)*], $CH_3 \cdot C(NH_2 \cdot HCl)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht aus dem salzsauren Aminonitril u. rauchender HCl bei Zimmertemperatur. Prismen, trüben sich an der Luft; ll. in W., wl. in absol. A., unl. in Ä.; gibt beim Umkristallisieren aus w. W. die freie Aminosäure. — Beim Kochen des salzsauren Aminonitrils mit HCl bildete sich die *α-Aminoisobuttersäure*, $C_4H_9O_2N$, welche als Cu-Salz isoliert wurde. — Aus Methyläthylketon und wss. $NH_4 \cdot CN$-Lsg. wurde die *α-Aminomethyläthylessigsäure* [*2-Amino-2-methylbutansäure-(1)*]; SLIMMER, Ber.

Dtsch. chem. Ges. 35. 406; C. 1902. I. 574], $C_2H_5 \cdot C(NH_2)(CH_3) \cdot COOH$, in 51—57% Ausbeute erhalten; schräge Prismen. — $(C_5H_{10}O_2N)_2Cu + 2H_2O$. Sternförmige Drusen von schmalen Prismen und sechsseitigen Plättchen; l. in 4,32 Tln. W. von 18°; l. in A., unl. in Ä. — $(C_5H_{10}O_2N)_2Ni$. Mkr., blaue Platten; wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen.

Aus Diäthylketon und $NH_4 \cdot CN$ wurden 40% salzsaures Aminonitril und 6% Aminosäure erhalten. — *α-Aminodiäthylessigsäurenitril* (*3-Amino-3-methylnitrilpentan*), $(C_2H_5)_2C(NH_2) \cdot CN$. Kp_{11}. 70,8—71,7°; $D^{15,5}_4$. 0,8934. — $C_6H_{12}N_2 \cdot HCl$. Kristallpulver, schm. unscharf bei 110—113°; ll. in W. und absol. A.; wl. in Aceton und Chlf.; unl. in absol. Ä., CS_2, Bzl. und PAe. — Die *α-Aminodiäthylessigsäure* (*3-Amino-3-methylsäurepentan*), $C_6H_{13}O_2N$ (Tiemann und Friedländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 1971), schmeckt süfs. — $(C_6H_{12}O_2N)_2Cu$. Zu Drusen vereinigte Täfelchen oder Prismen; sl. in W., swl. in A., zl. in h. Methylalkohol. — Methylbutylketon und $NH_4 \cdot CN$ gaben 51% salzsaures Aminonitril und 37% Cu-Salz der Aminosäure. — *α-Aminomethylbutylessigsäurenitril* (*2-Amino-2-methylnitrilhexan*), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2$; Kp_{10}. 86—88°; wl. in W. — $C_7H_{14}N_2 \cdot HCl$. Kristallpulver, schmilzt unscharf bei 90—93°; leicht löslich in W., absol. A., Chlf., schwerer in Aceton, wenig löslich in Bzl., unlöslich in absol. Ä., CS_2 und PAe. — *α-Aminomethylbutylessigsäure* [*2-Amino-2-methylhexansäure-(1)*], $Cu \cdot C_7H_{14}O_2N)_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Prismen, zll. in W., A. und Methylalkohol. — Methylisobutylketon und $NH_4 \cdot CN$ gaben 53% salzsaures Aminonitril und 10% Cu-Salz der Aminsäure. — *α-Aminomethylisobutylessigsäurenitril* [*2-Amino-2,4-dimethylpentannitril-(1)*], $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2$; $Kp_{11,5}$. 77—79°, wl. in W. — Bei der Reduktion des Aminonitrils mit Na u. A. wurden NH_3 u. *4-Amino-2-methylpentan*, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (Kerp, Liebigs Ann. 290. 149; C. 96. I. 812) erhalten, welches als Pt-Salz isoliert wurde. $(C_6H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; sechsseitige oder rhombische Täfelchen, zers. sich bei ca. 205°, ohne zu schm. — $C_7H_{14}N_2 \cdot HCl$; Kristallpulver, schm. unscharf bei 83—85°. — *α-Aminomethylisobutylessigsäure* (*2-Amino-2,4-dimethylpentansäure-(1)*, $Cu \cdot (C_7H_{14}O_2N)_2$; hellblaue Blättchen, swl. in A. und Methylalkohol, wl. in k. W.

Pinakolin und $NH_4 \cdot CN$ gaben 34% salzsaures Aminonitril und 8% Aminosäure. — Das *salzsaure α-Aminomethyltertiärbutylessigsäurenitril* (*3-Amino-2,2,3-trimethylbutannitril* (*4*), $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$, schm. bei 155—156° unter Zers. — Methylhexylketon (Kp_{765}. 174—176°) und $NH_4 \cdot CN$ gaben 26% salzsaures Aminonitril und 29% Aminosäure. — *Salzsaures α-Aminomethylhexylessigsäurenitril* (*2-Amino-2-methyloktannitril* (*1*), $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$; F. unscharf bei 104—106°. — Die *α-Aminomethylhexylessigsäure* (*2-Amino-2-methyloktansäure* (*1*), $C_9H_{19}O_2N$, wurde in kleinen, zu Rosetten vereinigten Blättchen erhalten, sublimierte, ohne zu schm.; ll. in h. W. und A.; wl. in k. A.; fühlt sich fettig an. — Cu-Salz; unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1181—94. 21/4. [20/2.] Moskau. Mediz.-chem. Lab. der Univ.) Schmidt.

J. Jawelow, *Über die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf die Ketone der Reihe* $C_nH_{2n-7} \cdot CO \cdot C_nH_{2n+1}$. Anschliefsend an die Arbeit von Gulewitsch und Wasmus (s. vorst. Ref.) hat der Vf. die Einw. von $NH_4 \cdot CN$ auf Ketone der aliphatisch-aromatischen Reihe untersucht. Es entstehen auch in diesem Falle Aminonitrile und Aminosäuren in 20—72% Ausbeute. Für die quantitative Ausbeute ist Lage der Arylgruppe zur CO-Gruppe bestimmend; Benzylaceton gab 72% Ausbeute an Aminoverbb., Ketone mit direkter Bindung zwischen Aryl u. CO nur 20—49%. Die Hydrochloride der im folgenden beschriebenen Aminonitrile sind leichter zersetzlich als die der Ketone der Grenzreihe. — Aus Phenylmethylketon und alkoh. $NH_4 \cdot CN$ wurden bei 80° 47% salzsaures Aminonitril und 2% Aminosäure

erhalten. — Das *salzsaure α-Phenyl-α-aminopropionitril*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$, wurde aus absol. A. durch Ä. in gelblichen Nadeln vom F. 96—97° gefällt; ll. in W. und absol. A., unl. in Bzl. u. CS_2; die wss. Lsg. reagierte sauer; es zers. sich in absol.-alkoh. Lsg. unter B. von NH_4Cl, in wss. Lsg. in NH_4Cl u. Acetophenon. Von alkal. $KMnO_4$-Lsg. wird es zu Benzoesäure oxydiert. Bei der Reduktion mit Na u. A. wurde NH_3 u. *α-Phenyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$, erhalten, welches als Hydrochlorid (F. 158°; Tafel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1856) identifiziert wurde. — Das als dunkelgelbes Öl gewonnene *Phenylaminopropionitril* konnte durch Dest. nicht gereinigt werden; es geht unter teilweiser Zers. bei 101—104° und 12,5 mm Druck über. — Das *salzsaure α-Phenyl-α-aminopropionamid*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2 \cdot HCl$, bildete oberhalb 250° schm. Prismen, ist ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., Bzl. und CS_2. — Die *α-Phenyl-α-aminopropionsäure*, $C_9H_{11}O_2N$, war identisch mit der von Tiemann u. Köhler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1981) dargestellten *α-Aminohydratropasäure*. — $Cu \cdot C_{18}H_{20}O_4N_2 + 2H_2O$. Hellblaue Nadeln aus h. W.

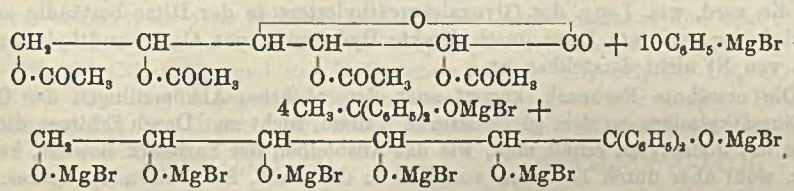
p-Tolylmethylketon (Kp_{735}. 225,5—226°) u. $NH_4 \cdot CN$ gaben 42% *salzsaures α-Tolyl-4¹-aminopropionitril*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$; schwach gelbliche Nadeln, F. 104—105°. — Die *α-Tolyl-4¹-aminopropionsäure*, $C_{10}H_{13}O_2N$, kristallisierte aus W. in Nadelbüscheln, wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen, unl. in A. und Ä.; sublimierte, ohne zu schm., und gab ein in h. W. fast unl. Cu-Salz. Gleiche Eigenschaften besitzen auch die weiter unten beschriebenen Aminosäuren. — Es gaben das 1,2-Xylyl-4-methylketon (Kp_{766}. 250,5—251°) 38% salzsaures Aminonitril + 11% Aminosäure, das 1,3-Xylyl-4-methylketon (Kp_{765}. 234—234,8°) 13% + 8% u. das 1,4-Xylyl-2-methylketon (Kp_{765}. 230,4—231°) 12% + 8%. Die drei Aminosäuren besitzen dieselben Eigenschaften wie die oben beschriebene Tolylaminopropionsäure. Die Aminosäure ($CH_3 : CH_3 : C \cdot COOH = 1 : 2 : 4$) kristallisiert in Nadeln, die SS. (1 : 3 : 4) u. (1 : 4 : 2) in Täfelchen. — Das *salzsaure α-1,2-Xylyl-4¹-aminopropionitril*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3) \cdot (CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$, wurde in gelblichen Nadeln vom F. 103—104° erhalten. — *Salzsaures α-1,3-Xylyl-4¹-aminopropionitril*, $C_{11}H_{15}N_2Cl$, F. 97—98°. — *Salzsaures α-1,4-Xylyl-2¹-aminopropionitril*, $C_{11}H_{15}N_2Cl$, F. 101—102°. — Phenyläthylketon (Kp_{760}. 218,3—218,8°) gab 42% *salzsaures α-Phenyl-α-aminobutyronitril* und 5% *α-Phenyl α-aminobuttersäure* (Prismen aus W.). — Das salzsaure Nitril, $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$, wurde aus A. durch Ä. in gelblichen Nadeln vom F. 118—119° gefällt, aus W. oder A. in Prismen erhalten. — Benzylaceton (Kp_{746}. 237—237,5°) und $NH_4 \cdot CN$ gaben 66% salzsaures Aminonitril und 6% *β-Benzyl-α-aminoisobuttersäure*, welche aus h. W. in Nadeln kristallisierte. — Das *salzsaure β-Benzyl-α-aminoisobutyronitril*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH_2 \cdot HCl$, wurde in prismatischen, sich fett anfühlenden Kristallen erhalten und schm. bei 122—122,5° unter Zers.; kristallisierte aus W. oder A. ohne Zers. in Täfelchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1195—1200. 21/4. [20/2.] Moskau. Med.-chem. Lab. d. Univ.) Schmidt.

W. Wiekmann, *Das Verhalten von Ammoniumcyanid zu den Ketonen der Reihe $C_nH_{2n-7} \cdot CO \cdot C_nH_{2n-7}$*. Zur Ergänzung der Arbeiten von Gulewitsch und der von Jawelow (s. vorst. Reff.) hat der Vf. das Verhalten der aromatischen Ketone gegen $NH_4 \cdot CN$ geprüft u. bei dem Benzophenon u. p-Tolylphenylketon gefunden, dafs keine Rk. stattfindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1200. 21/4. [20/2.] Moskau. Med.-chem. Lab. d. Univ.) Schmidt.

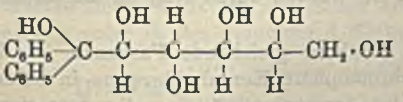
Alfred Einhorn und **Heinrich von Diesbach**, *Über Anhydride der Diäthylmalonsäure*. Bei der Einw. von verd. Pyridinwasser auf Diäthylmalonylchlorid entsteht das hochmolekulare *Anhydrid der Diäthylmalonsäure* $(C_7H_{10}O_3)_{12}$; schwach

gelbliches, amorphes Pulver, F. 80—85°, zers. sich beim Erhitzen über den F. — Es geht mit k. verd. KOH in Diäthylmalonsäure über, liefert mit NH_3 neben Diäthylmalonsäure das Diäthylmalonamid u. die *Diäthylmalonamidsäure*, $(C_2H_5)_2C(CO \cdot NH_2) \cdot COOH$; viereckige Tafeln, F. 146°; geht beim Schm. in Diäthylessigsäureamid über. — Mit Diäthylamin entsteht bei niederer Temperatur Diäthylmalonsäure, *Diäthylmalondiäthylamidsäure*, $(C_2H_5)_2C(COOH) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ (Prismen vom F. 88 bis 90°), u. *Diäthylessigsäurediäthylamid;* mentolartig riechendes Öl vom Kp_{12}. 108°. — Beim Kochen des amorphen Anhydrids in indifferenten Mitteln (Bzl.) entsteht Diäthylessigsäureanhydrid (F. 226—229°) und das *tetramolekulare Anhydrid der Diäthylmalonsäure*, $(C_7H_{10}O_3)_4$; rhombische Tafeln aus Essigäther, schm. bei 220° unter Zers. Gegen Alkalien, NH_3 u. $NH(C_2H_5)_2$ verhält sich das tetramolekulare wie das amorphe Anhydrid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1222—23. 21/4. [17/3.] München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

C. Paal u. **Franz Hörnstein**, *Synthetische Versuche mit d-Gluconsäure.* Die Verlängerung der Kohlenstoffkette in den Molekülen der Zuckerarten war bisher nur auf dem Wege der Blausäureaddition (E. FISCHER) möglich; die Vff. haben deshalb geprüft, wie weit die *Alkylmagnesiumsalze* für den gleichen Zweck brauchbar seien. Die Auswahl unter den Kohlehydraten wird leider durch den Umstand stark beengt, daſs nur in indifferenten Solvenzien (Ä. oder Bzl.) l. Stoffe Verwendung finden können, und daſs ferner Verbb. wie die *Pentaacetylglucose* und *Acetobromglucose*, bei welchen das Aldehydsauerstoffatom nicht mehr als solches, sondern ätherartig gebunden anzunehmen ist, sich gegen Alk·MgHlg nur wenig reaktionsfähig erweisen. — Wesentlich günstiger sind die Chancen bei *Laktonen der Zuckerreihe*, da HOUBEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 489; C. **1904**. I. 804) bereits nachgewiesen hat, daſs Laktone mit GRIGNARDschen Lsgg. tertiäre Alkohole entstehen lassen. — Vff. sind von der leicht zugänglichen *d-Gluconsäure* ausgegangen, muſsten diese aber, da sie in Ä. und Bzl. unl. ist, zunächst acetylieren; als das Prod. dann mit Phenylmagnesiumbromid zusammengebracht wurde, entstanden neben dem gesuchten Diphenylhexit, da auch die Acetylgruppen mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ reagierten, gröſsere Mengen Methyldiphenylcarbinol:



Sowohl das acetylierte Lakton, als auch der neue Hexit erwiesen sich stark rechtsdrehend; unter der Voraussetzung, daſs während der Rk. keine sterischen Umlagerungen stattgefunden haben, wäre der neue Zucker demgemäſs als *1,1-Diphenyl-d-sorbit* der nebenstehenden Formel aufzufassen.



Durch 4—5-stünd. Erwärmen von *Gluconsäure* mit 4 Tln. Acetanhydrid, hierauf folgendes 1-stünd. Erhitzen mit 1 Tl. frischem Anhydrid auf 100°, Entfernen der Hauptmenge des $(CH_3 \cdot CO)_2O$ durch Eindampfen im Vakuum, Kochen mit A. und Dest. im Vakuum bildete sich ein zähes, gelbliches, in W., A. und Bzl. ll., in Ä. nur teilweise l. Gummi, das neben dem erwarteten *Tetraacetyl-d-gluconsäurelakton*, noch *Triacetyl-d-gluconsäurelaktonäthylglucosid* enthielt, weil beim Erhitzen mit A. eine Acetylgruppe partiell durch Äthyl verdrängt worden war. $[\alpha]_D$ des

Prod. = +54,5°, nach 24-stünd. Stehen der Lsg. nur noch = +50,9°. — Die Umsetzung mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ wurde in Bzl. + Ä. ausgeführt; zunächst wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade, dann noch ½ Stde. im Ölbade auf 105—110° erhitzt, wobei Ä. u. Bzl. abdestillieren. Als nunmehr mit möglichst wenig Eis + verd. H_2SO_4 zers. wurde, hinterblieb eine öldurchtränkte M., aus welcher PAe. das *Methyldiphenylcarbinol* herausl., während der *Diphenylhexit* (= *1,1-Diphenylhexan-1,2,3,4,5,6-hexol*) als graue M. zurückblieb. Dünne Prismen aus A.; büschelförmige Nädelchen aus W.; F. 154—157°; unl. in PAe., swl. in Bzl., Chlf., zl. in W., ll. in h. A., Essigester; $[\alpha]_D$ = +77,9°. — Die Ausbeute betrug nur 10—12% der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1361—64. 21/4. [27/3.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

L. J. Simon und **G. Chavanne**, *Charakteristische Reaktion des Glyoxalsäureäthylesters. Einwirkung von Ammoniak auf diesen Ester und seine Derivate.* Glyoxalsäureäthylester erzeugt mit wss. NH_3, Ammoniumcarbonat oder Methylamin einen anfangs weifsen Nd., der sich in der Kälte langsam, in der Hitze rasch gelb, orange, dann rot und endlich blauschwarz färbt, während die Fl. gleichzeitig eine dunkelrote Farbe annimmt. Die primären aromatischen Basen geben diese Farbenrk. nicht. Die mit 1 oder 2 ccm Ester und 200 ccm W. erhaltenen, stark gefärbten Fll. färben Baumwolle u. Leinen violettblau, die Ausfärbungen sind indessen nicht lichtecht. Der der Färbung zu Grunde liegende, schwarze, ziemlich glanzlose Körper, dessen B. wahrscheinlich durch die Gleichung:

$$2\,COH \cdot COOC_2H_5 + 3\,NH_3 = 2\,C_2H_5OH + C_4H_9O_4N_3$$

veranschaulicht wird, ist vermutlich ein Ammoniumsalz, unl. in A., wl. in h. W., l. in NH_3, Ätzalkalien, Alkalicarbonaten und konz. Mineralsäuren mit violettroter bis schwarzer Farbe. Die wss. Lsg. wird durch Erdalkalisalze und $AgNO_3$ gefällt. Die Lsg. in Kalilauge entfärbt sich allmählich unter Abspaltung des gesamten N.

Die übrigen Ester der Glyoxalsäure, ebenso die Oxalsäure- und Glykolsäureester geben diese Farbenrk. nicht. Letztere könnte sehr gut zum Nachweis des Glyoxalsäureäthylesters dienen. Es liefs sich mit Hilfe dieser Rk. bereits feststellen, dafs die verd. wss. Lsgg. des Glyoxalsäureäthylesters in der Hitze beständig sind, und dafs der genannte Ester durch direkte Hydrierung von Oxalsäureäthylester in Ggw. von Ni nicht darstellbar ist.

Die erwähnte Farbenrk. kommt auch den nächsten Abkömmlingen des Glyoxalsäureäthylesters, so dem glyoxalsauren Kalium, nicht zu. Durch Erhitzen dieses Salzes mit Jodalkylen erhält man, wie das Ausbleiben der Farbenrk. beweist, keine Ester, wohl aber durch Einleiten von HCl in die alkoh. Suspension des Salzes. — Diejenigen Derivate des Glyoxalsäureäthylesters, in denen die Estergruppe erhalten geblieben, die Aldehydgruppe jedoch mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Semicarbazid, Urethan oder Harnstoff in Rk. getreten ist, werden durch NH_3 im allgemeinen in das entsprechende Amid verwandelt.

Eine der Glyoxalesterrk. in gewissen Punkten gleichende Farbenrk. ist die *Murexidreaktion*. Möglicherweise ist die chromophore Ketonimidgruppe in beiden Fällen die gleiche und die Grundsubstanz das Ammoniumsalz eines Kondensations-

prod. aus 2 Mol. Glyoxalsäureamid: $\overline{NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot NH \cdot CO \cdot CHOH}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 930—33. [17/4.*].) DÜSTERBEHN.

E. Demoussy, *Über die sauren Eigenschaften der Stärke.* Vf. hat das Verhalten entmineralisierter Reisstärke gegen alkoh. Natronlauge, wss. NH_3, Kalk- u. Barytwasser, Na_2CO_3-, $NaHCO_3$-, KCl-, NaCl-, K_2HPO_4-, K_2SO_4-, $CuSO_4$-, Kupferacetat-,

ammoniakalische Zinksulfat-, ammoniakalische Kupfersulfat-, ammoniakalische Bleiacetat- u. kolloidale Eisenoxydlsg. studiert. Es stellte sich heraus, daſs die Stärke alle Eigenschaften einer schwachen, mit der CO_2 vergleichbaren S. besitzt und in dieser Beziehung sich den anderen Kohlehydraten nähert. Wie diese tritt die Stärke mit den Metallhydraten zu Verbb. zusammen, welche durch W. dissociiert werden, und vermag aufserdem kleine Mengen von Neutralsalzen zu absorbieren. Diese Eigenschaften dürften bei der Absorption der Mineralstoffe durch die Pflanzen, besonders die stärkeführenden Organe, eine Rolle spielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 933—35. [17/4.*].) DÜSTERBEHN.

Otto Diels, Johannes Sielisch u. Ernst Müller, *Über Methyl-1-cyklopentantrion-2,4,5.* Die *Rk. zwischen Aceton und Oxalester* kann nach CLAISEN zu recht verschiedenen Prodd. führen; durch Kondensation von 1 Mol. Ester mit 2 Mol. Keton läfst sich das Oxalyldiaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, u. andererseits durch Kondensation von 1 Mol. Keton mit 1 oder 2 Mol. Ester der Acetonoxalester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, bezw. der Acetondioxalester, $C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, darstellen. Ferner besteht die Möglichkeit, daſs äquimolare Mengen Keton und Ester unter Austritt von 2 Mol. A. und B. von Cyklopentantrion-2,4,5 reagieren:

$$OC\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5O \cdot CO\\C_2H_5O \cdot CO\end{matrix} = OC\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{—}CO\\CH_2\text{—}CO\end{matrix} + 2C_2H_5 \cdot OH.$$

Beim Aceton konnte dieser Ringschluſs allerdings bisher nicht realisiert werden, dagegen hat CLAISEN aus dem Diäthyl- u. Dibenzylketon leicht das 1,3-Dimethyl- u. 1,3-Diphenylcyklopentantrion gewinnen können. Dies, wie auch die von RIMINI (Gaz. chim. ital. **26**. II. 374; C. **96**. II. 1092) beobachtete Entstehung des Esters I. aus Acetondicarbonsäureester und Oxalester, läfst als Gesetzmäſsigkeit erkennen, daſs *substituierte Acetone — im Gegensatz zum Dimethylketon selbst — mit Oxalester leicht in cyklische Triketone übergehen.* — Um die Allgemeingültigkeit dieser Erfahrung weiter zu prüfen, haben Vff. das *Methyläthylketon*, welches eine Mittelstellung zwischen den oben erwähnten Ketonen einnimmt, mit *Oxalester* kondensiert; hierbei erhielten sie ohne Schwierigkeit die dem Acetonoxalester und dem Oxalyldiaceton entsprechenden Derivate: den Propionylbrenztraubensäureester, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, und das Dekantetron-3,5,6,8, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$; dagegen fehlte der dem Acetondioxalester analoge Butanondioxalester (II.), da dieser leicht unter intramolekularer Alkoholabspaltung in den

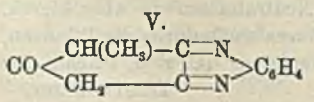
I. $CO\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2C_2H_5)\text{—}CO\\CH(CO_2C_2H_5)\text{—}CO\end{matrix}$ II. $CO\!<\!\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5\\CH_2\text{——}CO \cdot CO_2C_2H_5\end{matrix}$

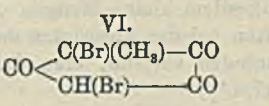
ringförmigen 1-Methyl-2,4,5-cyklopentantrion-3-oxalester (III.) übergeht. Der Oxalsäurerest dieser Verb. ist nur locker an den 5-Ring gebunden, so daſs seine Abspaltung unter B. des gesuchten 1-Methyl-2,4,5-cyklopentantrions (IV.) nicht schwer

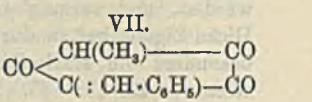
III. $CO\!<\!\begin{matrix}CH(CH_3)\text{————}CO\\CH(CO \cdot CO_2C_2H_5) \cdot CO\end{matrix}$ IV. $CO\!<\!\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot CO\\CH_2\text{——}CO\end{matrix}$

war. — Der Ester III. ist eine starke, 2-basische S., funktioniert also wie ein Dienol; dementsprechend erwies sich die zugehörige S. als 3-basisch. Das Methylcyklopentantrion besitzt einbasischen Charakter, ähnlich wie dem 1,2-Diketopentamethylen die Konstitution eines Monoenols zukommt (DIECKMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1470; **35**. 3201; C. **97**. II. 199; **1902**. II. 1248). Mit Ketonreagenzien läfst sich in ihm nur eine CO-Gruppe nachweisen, dagegen erkennt man die Nachbarstellung

zweier Carbonyle an der B. eines Chinoxalins (V.) mit o-Phenylendiamin. Durch Brom werden 2 H-Atome substituiert; das so gewonnene Dibromderivat (VI.) funktioniert ebenfalls wie eine 1-basische Säure. Das Vorhandensein einer reaktiven Methylengruppe liefs sich in dem Triketon IV. mittels Benzaldehyd nachweisen, wobei glatt die ebenfalls noch sauren Charakter zeigende Benzalverb. VII. ent-

V. 

VI. 

VII. 

stand. — Mit Diazomethan reagierte das Triketon unter B. eines *O*-Methyläthers, also wiederum in der Enolform. — Schliefslich legen Vff. noch dar, dafs einige für ihr „Methylcyklopentantrion" a priori ebenfalls mögliche Oxolaktonformeln mit dem Verhalten der Substanz nicht in Einklang zu bringen wären.

Zur *Darst. des Dekantetrons-2,5,6,8*, $C_{10}H_{14}O_4$, überschichtet man 10,5 g Na-Draht mit absol. Ä., fügt 32 g Oxalester hinzu und läfst dann 40 g Methyläthylketon einfliefsen, wobei man durch geeignete Kühlung die ziemlich heftige Rk. so weit mäfsigt, dafs das Metall erst nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde verschwunden ist. Die tiefrote Fl. wird beim Erwärmen zähflüssig u. erstarrt dann beim Abkühlen ziemlich vollständig; das im Vakuum getrocknete rote Na-Salz wird mit verd. H_2SO_4 + Eis zerlegt. Ausbeute 30 g. Kristalle aus Methylalkohol; F. 75—76°; fast unl. in W.; wl. in k. Methylalkohol u. PAe., sonst ll.; die Lsgg. sind intensiv gelb gefärbt; aus der ebenfalls gelben, alkal. Lsg. fällt konz. KOH das wl. K-Salz. — *Dioxim*, $C_{10}H_{16}O_4N_2$. Blättchen aus verd. A.; F. 180°; l. in AA., W., Ä.; wl. in Bzl., Chlf., PAe., k. Eg. — Behufs Gewinnung des *Propionylbrenztraubensäureäthylesters*, $C_8H_{12}O_4$, wurden 12,5 g Na in 125 g A. gel. u. unter starker Kühlung u. ständigem Rühren ein Gemisch von 36 g Methyläthylketon und 73 g Oxalester hinzugefügt; nach ca. 17 Stdn. wurde mit verd. H_2SO_4 + Eis zers., ausgeäthert, die Ä.-Lsg. mit Na_2SO_4 getrocknet und ihr Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 50%. Gelbliches, stark lichtbrechendes Öl von charakteristischem Geruch; $Kp_{0.6}$. 75—78°; färbt sich mit $FeCl_3$ tief dunkelrot; liefert mit Schwermetallsalzen wl. Ndd., von welchen die Cu-Verb. gut kristallisiert. — *Verb. mit $NaHSO_3$*, $C_9H_{13}O_7SNa$. Blättchen aus Methylalkohol; F. 138°. — Durch Erwärmen mit konz. HCl auf ca. 120° läfst sich der Ester leicht zur *Propionylbrenztraubensäure*, $C_3H_4O_4$, verseifen; grofse, stark lichtbrechende Kristalle aus W., die an der Luft verwittern, bei 63—65° schm. u. im Vakuum 1 Mol. W. verlieren, wobei der F. auf 83,5° steigt; zll. in A., Ä., Essigester, Chlf., W.; wl. in Bzl.; unl. in PAe.; die wss. Lsg. reagiert stark sauer und färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelrot.

Will man ein im wesentlichen aus *Methyl-1-cyklopentantrian-2,4,5-oxalester-3* (III.) bestehendes Prod. gewinnen, so l. man 23 g Na in 250 ccm A. u. gibt ziemlich rasch ein Gemisch von 36 g Methyläthylketon + 160 g Oxalester hinzu; das Äthylat geht mit brauner Farbe in Lsg., u. nach $^1/_2$-stdg. Erwärmen ist ein gelber Brei entstanden, den man mit verd. H_2SO_4 zerlegt. Wird das Filtrat vom Na_2SO_4 dann im Vakuum unterhalb 40° eingeengt und das Auskristallisierende aus Essigester wiederholt umgelöst, so erhält man etwa 50% der Theorie an dem gesuchten Ester, neben wechselnden Mengen der zugehörigen, freien S., sowie Oxalsäure und Propionylbrenztraubensäureester. Der Ester III. schm. bei 161°; ll. in h. Essigester, AA., Aceton, Eg., etwas schwerer in h. W., Bzl., Ä.; fast unl. in PAe.; die tiefgelben Lsgg. werden auf Zusatz von Mineralsäuren hellgelb; die alkal. Lsgg. sind orangerot, die Alkalisalze in W. sll. — Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit 10%ig. KOH wird der Ester verseift; die freie S. kristallisiert mit 1 Mol. H_2O; F. 193° unter Zers.; prismatische Nädelchen aus Essigester, etwas dunkler gelb als der Ester und

mit grünlicher Nuance; ll. in Essigester, Aceton, A., W., etwas schwerer in h. Eg., Ä., Bzl.; swl. in PAe. — *Dimethylanilinsalz*, $C_{16}H_{17}O_6N$. Braune, kurze und spitze Kristalle aus Methylalkohol; F. 151,5°.

Die Umwandlung des Esters III. in das *Methyl-1-cyklopentantrion-2,4,5* (IV.) ist nach $^3/_4$-stdg. Kochen mit 10 Tln. W. + 5 Tln. rauchender HCl beendet; dann wird 8-mal ausgeäthert und schliefslich im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 5 g aus 10 g Ester. Kristallisiert aus W. oder Essigester mit $1H_2O$; die büschelförmig angeordneten Nadeln schm. bei 78,5—79,5°; im Vakuum über H_2SO_4 verwittern sie unter Ansteigen des F. auf 118°, an der Luft nehmen sie rasch wieder 1 Mol. W. auf; ll. in h. A., Aceton, W., etwas schwerer in Chlf., Bzl., Ä., swl. in PAe.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rot. — *Oxim*, $C_6H_7O_3N + H_2O$. Nadeln aus W.; F. 216—217°; zll. in h. W., A., Eg., Aceton; wl. in Essigester, Bzl., PAe. — In w. W. kondensiert sich das Triketon leicht mit essigsaurem *o-Phenylendiamin* zu dem *Chinoxalinderivat* (V.); braune Nadeln aus Eg., die unscharf bei etwa 317° schm.; swl. in Ä., A., Bzl., W.; ll. in Alkalien. — Tropft man Brom in eine gekühlte Chlf.-Lsg. des Triketons ein, so entweicht HBr, und beim Eindunsten hinterbleibt *Methyl-1-dibrom-1,3-cyklopentantrion-2,4,5* (VI.); Blättchen aus Bzl.; F. 182°; sll. in k. W., A., Essigester, Aceton, Ä., etwas schwerer in Bzl.; swl. in PAe. — Äther. Diazomethonlsg. wandelt das Triketon in den *O-Methyläther*, $C_7H_8O_3$, um; zu blättrigen Aggregaten vereinigte Kristalle aus PAe.; F. 51°; l. in k. A., Aceton, Essigester, Chlf., schwerer in k. Ä., Bzl., Eg., W.; zwl. in PAe.; beim Zufügen von Alkali färbt sich die wss. Lsg. allmählich tiefer braun, während beim Zurücktitrieren mit HCl unmittelbar nach dem Verschwinden der roten Farbe des als Indikator verwendeten Phenolphtaleïns, die Nuance in Hellgelb übergeht. — Sowohl das Methylcyklopentantrion selbst, wie auch der Oxalester III. lassen sich durch 24-stdg. Schütteln ihrer Lsg. in verd. Alkali mit Benzaldehyd in *Methyl-1-benzal-3-cyklopentantrion-2,4,5* (VII.) umwandeln; hellgelbe, grünlich schimmernde Prismen aus Methylalkohol; F. 194—195°; zll. in h. Methylalkohol, A., Essigester, Aceton, Eg., schwerer in Bzl., Chlf., fast unl. in W., PAe.; Lsg. in Alkalien tief gelb. — *Anilinsalz*, $C_{19}H_{17}O_3N$. Gelbe, büschelförmige Nadeln; F. 132°; in Alkalien mit gelber Farbe l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1328—40. 21/4. [2/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

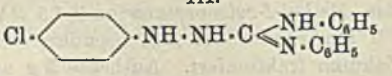
M. Busch und **Herm. Brandt**, *Über das Verhalten gewisser Azoverbindungen gegen Salzsäure.* Die intensiv roten *Triarylaminoguanidine* (vgl. BUSCH, MEHRTENS, S. 470) geben mit HCl farblose Lsgg.; bringt man eine methylalkoh. Lsg. der S. in Anwendung, so gelingt es, ein durch Aufnahme von 2 HCl entstandenes Salz zu fällen, das bei der Oxydation einen wiederum roten chlorhaltigen Azokörper liefert, der von neuem HCl zu einem farblosen Chlorhydrat addiert. — Auf Grund der analogen Beobachtungen BAMBERGERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 59. 1088; C. **1902**. I. 401. 995) bei den Azoaldoximen, sowie der Erfahrungen von HANTZSCH u. SINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 319; C. **97**. I. 550) über die Anlagerung von HCl an Benzolazobenzoyl ist z. B. beim Triphenylaminoguanidin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 857; C. **1905**. I. 880) folgender Verlauf der Rk. anzunehmen:

$$\text{(I.)}\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C\lessdot{}^{NH\cdot C_6H_5}_{N\cdot C_6H_5} + 2HCl = \text{(II.)}\ C_6H_5\cdot \underset{Cl}{N}-\underset{H}{N}\cdot C\lessdot{}^{NH\cdot C_6H_5}_{N\cdot C_6H_5},\ HCl;$$

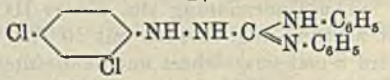
hierauf folgt dann der bei ähnlichen Verbb. schon mehrfach festgestellte Platzwechsel zwischen dem am Stickstoff haftenden Halogen mit dem p-ständigen H-Atom des Phenylrestes. Bei der so gewonnenen Verb. III. wiederholt sich dasselbe Spiel: Addition von HCl u. Umlagerung in die Verb. IV., wobei jetzt das zweite in die C_6H_5-Gruppe einwandernde Chloratom in o-Stellung zum N-Atom tritt. — Dafs diese Deutung

des Rk.-Verlaufes zutrifft, ergibt sich auch daraus, daſs es gelang, die Verb. III. aus p-Chlorphenylhydrazin und Carbodiphenylimid, $C(:N\cdot C_6H_5)_2$, darzustellen. —

III.



IV.



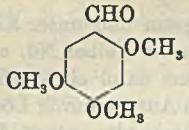
Ähnliche Vorgänge, wie die hier beobachteten, dürften sich, wie schon BAMBERGER vermutete, auch bei der von JACOBSON (Verhandll. Dtsch. Naturforscher u. Ärzte, 1897. 2. Teil. 1. Hälfte. 94; C. 98. II. 36) beschriebenen *B. von Tetrachlor-p-aminodiphenylamin aus Azobenzol* + methylalkoh. HCl abspielen. — Auch bei einigen *Azofarbstoffen* war ein analoges Verh. gegen HCl festzustellen, während gewisse *Aminoazofarbstoffe* sich mittels alkoh. HCl unschwer in ihre Komponenten, *Diazoniumsalz* und *Anilin*, zerlegen lieſsen.

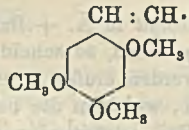
Die dunkelroten Nadeln des *Benzolazophenylaminophenyliminomethans* (I.) lösen sich in w. 20%ig. wss. HCl vollkommen farblos auf; das Prod. ist jedoch besser zu isolieren, wenn man 40 g Azoverb. mit gut 100 ccm kalt gesättigter alkoh. HCl übergieſst u. kurze Zeit auf 40—50° erwärmt; aus der schmutzig braun gewordenen Fl. fallen dann im Verlauf einiger Stunden 48 g *salzsaures p-Chlorphenylaminodiphenylguanidin* (II.) aus. Zu Büscheln verwachsene, fast farblose Säulchen; F. 216°; zll. in A., w. W. — Die *freie Base* $C_{19}H_{17}N_4Cl$ kristallisiert aus Bzl. + PAe. in Prismen; F. 154°; ll. in Bzl., Ä., schwerer in A., fast unl. in Gasolin. — Wird von HgO in A. zu etwa 70% der Theorie zu *p-Chlorbenzolazo-phenylaminophenyliminomethan*, $Cl\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$, oxydiert; blutrote Nädelchen; F. 155°; ll. in Ä., Bzl., zl. in A., zwl. in Lg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 schmutzig violettrot, später dunkelbraun. — Wird von methylalkoh. HCl glatt in *2,4-Dichlorphenylaminodiphenylguanidin* (IV.) umgewandelt; zu Drusen vereinigte Prismen aus Ä. + PAe.; F. 125°; ll. in Ä., Bzl., schwerer in A.; fast unl. in PAe. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{16}N_4Cl_2\cdot HCl$. Glasglänzende, schief abgeschnittene, flache Stäbe aus Ä. + PAe.; F. 242° unter Zers., nachdem schon gegen 225° Dunkelfärbung eingetreten ist; ll. in w. A., wl. in W. — Die Oxydation mit HgO ergab *o,p-Dichlorbenzolazophenylaminophenyliminomethan*, $C_{19}H_{14}N_4Cl_2$; aus Nädelchen bestehendes, bronzeglänzendes, braunbordeauxrotes Pulver; schm. gegen 130° und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Monochlorderivat. — Im Gegensatz zum analogen Dichlorbenzolazoacetaldoxim läſst sich in die hier behandelte Dichlorazoverb. nicht noch ein drittes Molekül HCl einführen; die S. verwandelt das Prod. vielmehr in eine schwarze, schmierige M., aus welcher die Chlorhydrate des Anilins, sowie des weiter oben beschriebenen Dichlorphenylaminodiphenylguanidins isoliert werden konnten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1395—1400. 21/4. [3/4.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

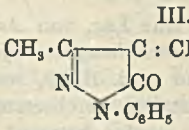
STELZNER.

Rudolf Fabinyi und **Tibor Széki**, *Über einige Kondensationsprodukte des Asarylaldehyds.* Dieser bisher nur durch sein Phenylhydrazon, Azin und Oxim näher charakterisierte Aldehyd (I.) läſst sich nach GATTERMANN und EGGERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 289; C. **99**. I. 608) durch Einw. von HCN + HCl (+ $AlCl_3$) auf Oxyhydrochinontrimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_3^{1,2,4}$, synthetisieren, bequemer jedoch, falls *Asaron* (II.) zur Verfügung steht, durch Oxydation dieses Phenoläthers gewinnen. Hierbei ändert man die von BUTLEROW und RIZZA (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**. 3) gegebene Vorschrift zweckmäſsig wie folgt ab: Man suspendiert 15 g Asaron in einer sd. Lsg. von 40 g $NaHCO_3$ in 600 g W. u. läſst unter ständigem Umrühren innerhalb $^1/_2$ Stunde eine lauwarme Lsg. von 25 g $KMnO_4$ in 400 g W. zutropfen. Aus dem Filtrat vom MnO_2 scheiden sich dann beim Erkalten 50—56% der Theorie Asarylaldehyd direkt rein in hellgelben Nadeln vom

F. 114° ab; die Mutterlauge enthält kleine Mengen *2,4,5-Trimethoxybenzoesäure*. — *Semicarbazon des Asarylaldehyds*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Nädelchen aus A.; F. 205—206°. — *Asaryliden-β-naphtylamin*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$. Gelbe Blättchen aus A.; F. 134°; ll. in Ä., Bzl. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}O_3N \cdot HCl$. Rote, rhombische Kristalle mit blauem Reflex; die wss. Lsg. ist gelb. — *N,N'-Bisasarylidenbenzidin*, $[(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_4—]_2$. In A. und Ä. wl., in Bzl. leichter, in Chlf. sll. Nädelchen. — Chlorhydrat, $C_{32}H_{32}O_6N_2 \cdot (HCl)_2$. Bordeauxrote, mkr. Nadeln aus verd. HCl. — *3-Methyl-1-phenyl-4-asaryliden-5-pyrazolon* (III.) bildet

I. 

II. 

III. 

sich aus 1-Phenyl-3-methylpyrazolon und Asarylaldehyd in w. A.; orangerote Nadeln; F. 230°; zl. in A., ll. in Bzl., Chlf. — *Asarylidenaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, wurde durch Zutropfen kleiner Mengen 40%ig. NaOH zu einer alkoh., 40—50° w. Asarylaldehydlsg. gewonnen; orangegelbe Blättchen aus A.; F. 173°; wl. in Ä.; ll. in Aceton, Eg. und sd. Bzl.; sll. in Chlf.; Lsg. in konz. H_2SO_4 kirschrot. — Brom färbt die Chlf.-Lsg. grünlichblau, später hellgelb; die mit Brom versetzte CS_2-Lsg. hinterläfst einen gelben, kristallinischen Rückstand, der jedoch durch viel Harz verunreinigt ist. — Auch die entsprechende *Jodverb.* (dunkelbläulichgrüne, metallglänzende, baumwollartige Kristalle, die beim Kochen mit W. in die Komponenten zerfallen) gab keine stimmenden Analysenzahlen. — Mit HCl-Gas lieferte das Asarylidenaceton in absol. A. ein sehr zers. *Oxoniumsalz*, $C_{13}H_{16}O_4 \cdot HCl$; bläulichgrüne, ebenfalls baumwollartige Kristalle.

Die aus dem Asarylaldehyd und Methyläthylketon in alkoh.-alkal. Lsg. erhältliche Verb. dürfte auf Grund der Beobachtungen von HARRIES und MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 966; C. **1902**. I. 870) beim Benzaldehyd ein α-Derivat, also das *Äthylasarylidenmethylketon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, sein; hellgelbe Kristalle aus A.; F. 155°; wl. in Ä., ll. in A., Aceton, Bzl., Eg.; sll. in Chlf.; letztere Lsg. wird durch Brom intensiv rot gefärbt. — Mit Methylpropylketon wurde das *Propylasarylidenmethylketon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, gewonnen; gelbe Nädelchen aus A.; F. 87°; sll. in Chlf. — *2,4,5-Trimethoxybenzalbisacetophenon*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, durch ¼-stünd. Erwärmen von Asarylaldehyd u. Acetophenon in A. + 40%ig. NaOH auf 60—65° dargestellt; Nädelchen aus A.; F. 110—120°. — *Oxim*, $C_{26}H_{28}O_5N_2$. In sd. A. oder Eg. ll. Nadeln; F. 167—168°. — Die DOEBNERsche Rk. zeigt der Asarylaldehyd ebenfalls, denn beim 1-stünd. Kochen mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin ging er in *2,4,5-Trimethoxyphenyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{10}H_6<\begin{matrix}C(COOH)=CH\\ N=C\cdot C_6H_2(OCH_3)_3\end{matrix}$, über; gelbe, verfilzte Nadeln; F. 258°; unl. in den gebräuchlichen Solvenzien. — Mit Benzylcyanid in alkoh.-alkal. Lsg. kondensierte sich der Aldehyd zum *α-Phenyl-2,4,5-trimethoxyzimtsäurenitril*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$; gelblichgrüne Nadeln aus Eg. oder A.; F. 147—148°; liefs sich nicht zur entsprechenden S. verseifen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1211—18. 21/4. [14/3.] Chem. Lab. d. Kgl. F.-J.-Univ. Kolozsvár.)

STELZNER.

Rudolf Fabinyi und **Tibor Széki**, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Asarylaldehyd*. Diese Rk. verläuft nicht in normaler Weise, denn man erhält — selbst bei vorsichtiger Leitung der ersten Umsetzung, wie auch der Spaltung der entstehenden Magnesiumderivate — an Stelle der zu erwartenden sekundären Alkohole wasserärmere Prodd. Letztere stellen meist die entsprechen-

den Äther dar; sobald aber in diesen Äthern das typische Sauerstoffatom mit einer Methylengruppe verbunden ist, tritt noch ein zweites Mol. H_2O aus, und es resultiert ein ungesättigter Kohlenwasserstoff:

$$(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CHO + R \cdot MgJ = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(O \cdot MgJ) \cdot R$$

$$2(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(O \cdot MgJ) \cdot R + H_2O = [(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(R)]_2O + 2Mg(OH) \cdot J$$

$$\begin{array}{l} (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH-CH_2 \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad > O \\ (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH-CH_2 \cdot CH_3 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot C{=\!=}CH \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}.$$

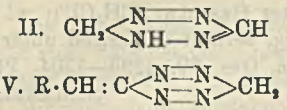
Fügt man eine Lsg. von *Asarylaldehyd* in Ä. + Bzl. langsam und unter Kühlung zu einer *Phenylmagnesiumjodidlsg.* hinzu, so scheidet sich ein gelber Nd. aus, der mit Eis und verd. H_2SO_4 zerlegt werden mufs; Ä. extrahiert dann ein dunkelgelbes, mit Kristallen durchsetztes Prod., welchem die harzigen Anteile durch Lösen in A. entzogen werden können. Aus Bzl. + etwas Lg. erhält man den *symm. Bisphenyl-bis-2,4,5-trimethoxyphenyldimethyläther*, $C_{32}H_{34}O_7$, in Nadeln oder Blättchen vom F. 210°; swl. in sd. A.; ll. in h. Bzl., Chlf., Eg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot; die ebenfalls rote Lsg. in starker HCl färbt sich innerhalb 24 Stdn. blau. — Mit *Methylmagnesiumjodid* wurde analog der *α,α'-Bis-2,4,5-trimethoxyphenyldiäthyläther*, $C_{22}H_{30}O_7$, erhalten; die Ausbeute war jedoch stets gering, und manchmal blieb die erwartete Verb. auch ganz aus. Kristalle aus A.; F. 111,5°. — Bei der Umsetzung mit *Äthylmagnesiumjodid* ergab der Asarylaldehyd ein dickflüssiges, gelbes Öl, aus welchem sich beim Behandeln mit A. Kriställchen abschieden, die sich als *3,4-Bis-o,p,m'-trimethoxyphenyl-2-hexen*, $C_{24}H_{32}O_6$, erwiesen. Blättchen aus A.; F. 96°; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelblichrot; die ebenfalls rote Lsg. in starker HCl verändert beim Stehen ihre Nuance nicht. — *Dibromid*, $C_{24}H_{32}O_6Br_2$, in CS_2 dargestellt; Nädelchen aus Bzl. + wenig Lg.; schm. bei 104—106° und färbt sich nach einiger Zeit grau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1218—22. 21/4. [14/3.] Chem. Lab. d. Kgl. F.-J.-Univ. Kolozsvár.) STELZNER.

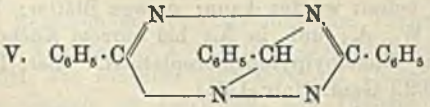
S. **Ruhemann**, *Über das Tetrazolin (Herrn Stollé zur Antwort).* Den Ausführungen STOLLÉs (S. 1174) über die *Konstitution der Kondensationsprodd. des Tetrazolins mit Aldehyden* kann Vf. nicht beipflichten. Er erinnert daran, dafs aus *Tetrazolin und Methyljodid* zwei verschiedene Körper: das farblose Jodid, $C_3H_7N_4J$, und das dunkelblaue Perjodid, $C_3H_7N_4J_3$, erhalten werden, von welchen ersteres durch Anlagern von Jod in letzteres überzuführen ist und bei der Einw. von Luft auf seine alkal. Lsg. eine violette Substanz liefert, während Tetrazolin eine solche Rk. nicht zeigt. — Die von RUHEMANN und MERRIMAN (S. 243. 473) behufs Erklärung dieser Erscheinung gemachte Annahme, dafs der Körper $C_3H_7N_4J$ seine Entstehung einer Isomerisation im Sinne der Formeln I. ⟶ II. verdankt, findet eine weitere Stütze darin, dafs Tetrazolin sich gegen Pt-Chlorid wie eine tautomere Verb. verhält, sowie in der Beobachtung, dafs *C,C'-Dialkyltetrazoline*, bei welchen eine analoge Umlagerung nicht möglich ist, mit Alkyljodiden u. Aldehyden anders

$$\text{I.}\quad CH{<}\begin{matrix} N-NH \\ NH-N \end{matrix}{>}CH \qquad\qquad \text{III.}\quad CH_3 \cdot C{<}\begin{matrix} N-NH \\ NH-N \end{matrix}{>}C \cdot CH_3$$

reagieren, als die Stammbase. — So vereinigt sich das *C,C'-Dimethyltetrazolin* (III.) mit CH_3J zwar zu einem farblosen *Jodid*, das zugehörige *Perjodid* ist jedoch nicht blau, sondern braun gefärbt, und die alkal. Lsg. des Jodids wird an der Luft nicht violett. — Mit *Benzaldehyd* in alkoh., mit Piperidin versetzter Fl. liefert das Dimethyltetrazolin nur kleine Mengen eines in A. sll. Kondensationsprod.; mit *Salicylaldehyd* bilden sich jedoch leicht viel weniger l. Blättchen einer Verb., die im Verhalten durchaus von dem auf gleichem Wege aus Tetrazolin gewonnenen Kör-

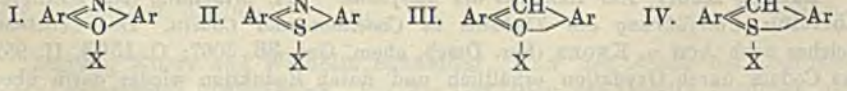
per abweicht. Die neue Substanz hat die Zus. $C_{11}H_{12}ON_4 + H_2O$; sie gibt dieses Mol. W. erst bei 100° ab, wird von k. verd. HCl nur schwer aufgenommen und liefert mit Pt-Chlorid keine Fällung. Die Aldehydderivate aus Tetrazolin sind dagegen in verd. HCl ll. und geben mit $PtCl_4$ gelbe unl. Pt-Salze. — Die aus *Bisdiazomethan und Aldehyden* bei Ggw. von Piperidin erhältlichen Derivate der Formel IV. werden, wie die Tetrazolinabkömmlinge, schon von sd. W. hydrolysiert;



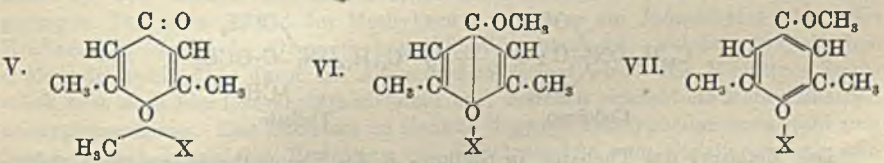


ihre Lsgg. in verd. HCl werden aber von $PtCl_4$ nicht gefällt. — Vf. zweifelt zwar nicht daran, dafs die Aldehydderivate der *C,C'*-Dialkyltetrazoline die von Stollé angenommene Formel (z. B. V.) haben, bestreitet aber auf Grund der mitgeteilten Tatsachen die Zulässigkeit eines Rückschlusses auf analoge Konstitution der entsprechenden Tetrazolinderivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1228—31. 21/4. [16/3.] Cambridge. Gonville and Cajus-College.) Stelzner.

F. Kehrmann u. A. Duttenhöfer, *Über das Jodmethylat des Dimethylpyrons.* Für die Theorie der salzartigen Verbb. mit 4-wertigem Sauerstoff oder Schwefel war es von besonderem Interesse, die Frage nach der Existenzmöglichkeit eigentlicher tertiärer Oxonium- und Thioniumsalze definitiv zu entscheiden. Von hierfür in Betracht kommenden Derivaten waren bisher nur die Azoxonium- (I.) u. Azthioniumverbb. (II.) von Kehrmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1623. 4170; C. **1901**. II. 133; **1902**. I. 253), sowie die Carboxonium- (III.) und Carbothioniumverbb. (IV.) Werners (Ber.



Dtsch. chem. Ges. **34**. 3300; C. **1901**. II. 1166) bekannt; in diesen ist das tetravalente O-, bezw. S-Atom aber nur mit zwei verschiedenen C-Atomen in direkter Bindung. Substanzen, in welchem der mit drei Valenzen an drei verschiedenen Kohlenstoffatomen haftende S, bezw. O nur noch das Säureradikal bindet, waren — abgesehen von den Sulfoniumsalzen, denen Vff. vor kurzem (S. 462) die Jodalkylate aromatischer Sulfide angereiht haben — nur wenig bekannt; durch *Anlagerung von Dimethylsulfat an Dimethylpyron* und Umsetzen des so entstandenen Methylsulfatmethylats mit KJ etc. ist es nunmehr jedoch gelungen, wirkliche tertiäre Oxonium-



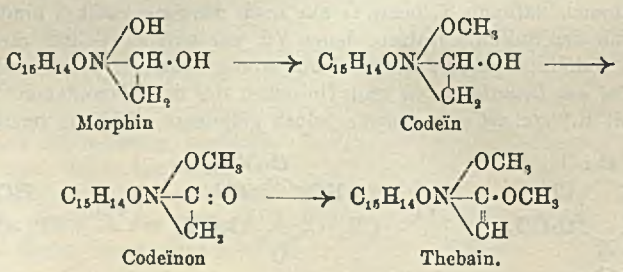
salze zu gewinnen, denen Formel V. (nicht unwahrscheinlich sind allerdings auch die Formeln VI. und VII.; bezgl. einiger weiterer Symbole vgl. das Original).

Überläfst man ein Gemisch molekularer Mengen Dimethylpyron und Dimethylsulfat etwa 4 Wochen sich selbst, so ist eine honiggelbe, dicke, grünlich fluoreszierende M. entstanden, die durch Lösen in wenig W. und Sättigen mit KJ in *Dimethylpyronjodmethylat*, $C_8H_{11}O_2J$, übergeführt werden kann. Gelbliche Blättchen; sll. in k. W., schwerer in k. A., unl. in Ä.; die wss. Lsg. schmeckt salzig u. bitter, aber nicht sauer; sie rötet Lakmus auch nur schwach. — Wird das Salz in

Lsgg. erwärmt, so spaltet es langsam CH_3J ab; für sich rasch über 100° erhitzt, zerfällt das tertiäre Jodid ziemlich glatt in Dimethylpyron und Methyljodid. Es zeigt also ein ähnliches Verhalten wie nach DECKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1144; C. **1905**. I. 1166) die Jodalkylate stark negativ substituierter Chinoline. — Mit Na_2PtCl_6 liefert die konz. wss. Lsg. das Pt-Salz, $(C_8H_{11}O_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$, das von beigemischtem Dimethylpyronchloroplatinat durch Waschen mit Eiswasser u. wenig A. befreit werden kann; orange Blätter; F. 158° unter Gasentw. (CH_3Cl?); wl. in k. W., A.; unl. in Ä.; bei kurzem Kochen der Lsgg. zerfällt es partiell unter B. von Dimethylpyronchloroplatinat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1299—1304. 21/4. [18/3.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

L. Spiegel, *Die Fortschritte der Alkaloidchemie seit Beginn des Jahrhunderts.* Die sorgfältige Durchforschung der Pflanzensäfte hat nicht nur mannigfache neue Alkaloidpflanzen kennen gelehrt, sondern auch aus altbekannten Materialien neue Pflanzenbasen hervorgehen lassen. Ältere Anschauungen, besonders auf dem Gebiete der Morphiumbasen, mufsten aufgegeben werden, die Charakterisierung vieler Alkaloide durch Farbenrkk. und das Studium der physiologischen Wirkung haben bedeutsame Fortschritte zu verzeichnen. Einzelheiten über Pyridin, Chinolin, Allgemeines und Spezielles über Alkaloide s. im Original. Hervorgehoben seien die Auffindung der Alkaloide Nikotein, Nikotellin und Nikotimin neben Nikotin im Tabak durch PICTET u. ROTSCHY, die Unterss. über die Konstitution von Morphin, Codeïn u. Thebain von KNORR, PSCHORR u. FREUND, die Synthese von Atropin durch WILLSTÄTTER u. die Aufklärung des Pilocarpins durch JOWETT u. PINNER. (Biochem. Centr.-Bl. **5**. 97—104. 149—66. April. Berlin.) BLOCH.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins. VII. Mitteilung* (*mit* **Heinrich Hörlein**): *Überführung des Thebains in Codeïnon und Codeïn.* Das *Codeïnon*, welches nach ACH u. KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3067; C. **1903**. II. 952) aus Codeïn durch Oxydation erhältlich und durch Reduktion wieder darin überführbar ist, nimmt eine Mittelstellung zwischen *Codeïn* und *Thebain* ein; letzteres stellt nach KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3074; C. **1903**. II. 953) den Methyläther der Enolform des Codeïnons dar:



Morphin — Codeïn — Codeïnon — Thebain.

Das Methoxyl des Thebains in Stellung 6 des Phenanthrenkerns wird aufserordentlich leicht, z. B. beim Aufkochen mit verd. SS., zu Hydroxyl verseift; diese für einen Phenoläther ungewöhnliche Erscheinung erklärt sich durch das Vorhandensein der Atomgruppierung $>C{=}C(R)—O—Alk$, welche sich in den aliphatischen Vinyläthern wiederfindet, die bekanntlich ebenfalls rasch zu Alkoholen + Aldehyden hydrolysierbar sind. — Vf. schlägt für ungesättigte Äther mit obiger Gruppe die Bezeichnung *Enoläther* vor, da sie als Äther der Enolformen von Aldehyden und Ketonen aufgefafst werden können; das *Thebain* wäre demnach als *Codeïnonenolmethyläther* anzusprechen. — Diese leichte Spaltbarkeit findet sich

übrigens auch bei den basischen Enoläthern wieder; so wird der *Vinyläther des Dimethyläthanolamins* (KNORR, MATTHES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 736; C. **99**. I. 986) durch SS. spielend leicht in *Dimethyläthanolamin* u. *Acetaldehyd* gespalten:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH:CH_2 + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH + HO\cdot CH:CH_2 \longrightarrow OHC\cdot CH_3.$$

Aus den Arbeiten KNORRs über die Beziehungen des Codeïnons zum Thebain ergibt sich, dafs bei der Umwandlung des Thebains in Thebenin u. Morphothebain zunächst Verseifung zum Codeïnon eintritt, aus welchem dann sekundär Thebenin und Morphothebain entstehen. Es war deshalb zu versuchen, das Thebain in Codeïnon u. umgekehrt Codeïnon in Thebain umzuwandeln. Die Lösung letzterer Aufgabe gelang bisher nicht, dagegen konnte Thebain leicht durch saure Verseifung in Codeïnon übergeführt werden. Am besten kocht man je 3 g *Thebain* mit 30 ccm *n.* H_2SO_4 nur 6—7 Min., kühlt rasch mit Eis ab, giefst in 50 ccm 10%ig. NaOH ein und schüttelt mit 100 ccm Ä. aus. Man erhält so 0,15—0,2 g *Codeïnon*, das noch mit unverändertem Thebain verunreinigt ist. Da dieses wegen seiner Schwerlöslichkeit durch Umkristallisieren nicht gut zu entfernen ist, identifiziert man das Keton durch Umwandlung in *Codeïnonoxim;* rechteckige Blättchen der Zus. $C_{18}H_{20}O_3N_2 + C_2H_5\cdot OH$ aus A., die, rasch erhitzt, den A. bei 140—160° unter Aufschäumen abgeben und dann bei 212° schm. — Das Thebain läfst sich auch durch ca. 20-tägige Einw. k. *n.* H_2SO_4 verseifen, doch ist das Prod. alsdann stärker mit unverändertem Ausgangsmaterial verunreinigt als in ersterem Fall. — Die Ausbeute ist immer eine geringe, da das sich bildende Codeïnon durch SS. rasch weiter verändert wird, wobei *Thebenin* und andere, noch nicht genau bekannte, alkalil. Phenolbasen entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1409—14. 21/4. [26/3.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

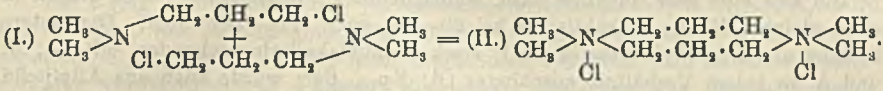
Ludwig Knorr und **Wilhelm Schneider**, *Über den Abbau des Oxycodeïns durch erschöpfende Methylierung.* Bei der Oxydation des Codeïns entstehen nach ACH und KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3067; C. **1903**. II. 952) *Oxycodeïn*, $C_{18}H_{21}O_4N$, u. Codeïnon, $C_{18}H_{19}O_3N$; während letzteres in seinem ganzen Verhalten dem Thebain nahesteht (vergl. auch das vorangehende Ref.) ist das Oxycodeïn ein vollkommenes Analogon des Codeïns. Hierdurch wird von neuem bestätigt, dafs für den chemischen Charakter der „Morphiumalkaloide" die Hydrierungsstufe des reduzierten Teiles, an welchem der stickstoffhaltige Seitenring haftet, in erster Linie mafsgebend ist. — Das Oxycodeïn ist gegen Acetanhydrid sehr beständig; selbst bei 180° wird es von diesem Mittel im wesentlichen acetyliert und nur zum geringen Teil zers. — Bei der Methylierung bildet es ein Jodmethylat, das beim Kochen mit NaOH in Oxymethylmorphimethin übergeht, welches ähnlich dem α-Methylmorphimethin durch sd. Acetanhydrid zerlegt wird. Als N-haltiges Spaltstück tritt auch hier Dimethyläthanolamin auf; daneben entsteht ein Methyldiacetyltrioxyphenanthren. Das letzterem zu Grunde liegende Trioxyphenanthren steht zum Morphol noch in gleicher Beziehung wie das Oxycodeïn zum Codeïn, enthält also offenbar noch die OH-Gruppe, die bei der Oxydation des Codeïns in dieses eingeführt wurde. Dementsprechend ist die Verb. verschieden vom 3-Methoxy-4,5-diacetoxyphenanthren aus Codeïnon. — Leider sind die Ausbeuten beim Abbau des Oxycodeïns noch schlechter als beim Codeïn; auch die Menge des aus Codeïnsulfat zu erzielenden Oxycodeïns liefs sich nicht über 10% steigern. Das Trioxyphenanthren aus Oxycodeïn konnte deshalb noch nicht näher untersucht werden. Vermutlich ist das in das Codeïn leicht einführbare Hydroxyl im reduzierten Teile des Alkaloids tertiär gebunden, haftet also wahrscheinlich an derselben Stelle des

hydrierten Phenanthrenkernes, wo auch der N-haltige Seitenring angefügt ist. — Vff. sind mit Verss. beschäftigt, das 3,4,8- und 3,4,9-Trioxyphenanthren nach der Methode Pschorrs synthetisch darzustellen.

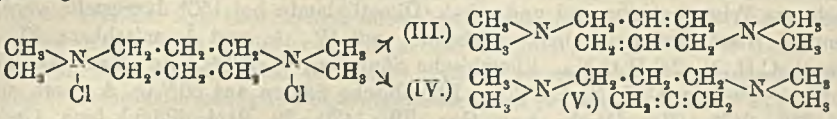
Zur *Charakterisierung des Oxycodeïns* wurden noch einige Salze dargestellt: Pikrat, $C_{24}H_{24}O_{11}N_4$. Büschelförmig angeordnete Prismen, die unter Sintern bei ca. 166° schm. — Pikrolonat, $C_{28}H_{29}O_9N_5$, fällt aus A. in öligen Tröpfchen aus, die sich bald in kugelförmige Aggregate winziger Kriställchen verwandeln; sintert gegen 170° u. zers. sich bei etwa 176° völlig. — *Oxycodeïnjodmethylat*, $C_{19}H_{24}O_4NJ$, enthält, nach Ach u. Knorr in äthylalkoh. Lsg. dargestellt, $^1/_2$ Mol. A.; in quantitativer Menge gewinnt man es durch mehrstündiges Kochen der Komponenten in Methylalkohol; Kristalle der Zus. $C_{19}H_{24}O_4NJ + CH_3 \cdot OH$; zers. sich zwischen 240 bis 250°. — Bei kurzem Kochen mit NaOH scheidet sich die entstehende *Methinbase* als dickes, in Ä. l. Öl ab; bei langsamem Verdunsten der äther. Lsg. erhält man sie in Nadeln, die bei 50—60° 1 Mol. Kristalläther verlieren u. in einen zähen, in A., Essigester, Chlf. ll., in W. zl. Sirup übergehen, dessen wss. Lsg. Lakmus bläut; unterscheidet sich vom Oxycodeïn, wie auch von den 4 Methylmorphimethinen charakteristisch durch das Verhalten gegen konz. H_2SO_4: die Lsg. ist in der Kälte gelb, wird bei gelindem Erwärmen himbeerrot und gegen 60° farblos. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}O_4N \cdot HCl$. Nadeln aus A., die beim Trocknen Kristallalkohol abgeben und dann unscharf gegen 246° schm. — Pikrat, $C_{25}H_{26}O_{11}N_4$. Derbe, meist konzentrisch gruppierte Prismen aus W.; F. 211°. — Pikrolonat, $C_{29}H_{31}O_9N_5$. Aggregate verfilzter Kriställchen aus verd. A.; sintert oberhalb 140°, ohne einen scharfen F. zu zeigen. — Bei der Einw. von alkoh. KOH auf das Oxymethylmorphimethin hofften Vff., eine isomere, dem β-Methylmorphimethin analoge Base zu erhalten; als sie jedoch mit alkoh. KOH im Rohr auf 100° erwärmten, bildete sich eine unscharf bei etwa 130° schm. Base, die sich in konz. H_2SO_4 mit violettroter, beim Verdünnen mit W. blauviolett, dann grün werdender Farbe l. und ein sich bei ca. 300° zers. Jodmethylat lieferte. Hiernach scheint es, als ob *β-Methylmorphimethin* selbst vorliegt. — Beim Erwärmen des *Oxymethylmorphimethins* mit Acetanhydrid wurde ein *Diacetylderivat*, $C_{23}H_{27}O_6N$, erhalten; radial gruppierte Prismen aus Ä.; schm. unscharf gegen 81°; verhält sich gegen konz. H_2SO_4 wie das Ausgangsmaterial; bildet ein gut kristallisierendes, sich bei 260° zers. *Jodmethylat*. — *Oxymethylmorphimethinjodmethylat*, $C_{20}H_{26}O_4NJ + 1^1/_4H_2O$. Nadeln aus W.; zers. sich (nach dem Trocknen) gegen 260° unter voraufgehendem Sintern. — Die *Spaltung des Oxymethylmorphimethins durch Essigsäureanhydrid* vollzieht sich relativ am glattesten bei 24-stdg. Kochen des Gemisches, doch zerfallen auch hierbei nur etwa 10% der Base in dem erwarteten Sinne, während der Rest verharzt. Als basisches Spaltstück konnte das schon bekannte *Dimethyläthanolamin*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, als N-freier Rest ein *Methoxydiacetoxyphenanthren*, $CH_3O \cdot C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, isoliert werden. Flimmernde Nädelchen aus A.; F. 201°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1414—20. 21/4. [26/3.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) Stelzner.

Ludwig Knorr und **Paul Roth**, *Synthese und Abbau eines dem N-Dimethylpiperazindichlormethylat kernhomologen Achtringes*. Aus früheren Arbeiten von Knorr (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3507; **38**. 3136; C. **1904**. II. 1322; **1905**. II. 1356) ist bekannt, dafs β-Chloräthyldimethylamin und N-β-Chloräthylpiperidin durch Polymerisation relativ leicht in quartäre Piperazinsalze übergehen; die folgenden Verss. zeigen, dafs auch γ-chlorsubstituierten Basen ein ähnliches Verhalten eigen ist. — Das zunächst untersuchte *γ-Chlorpropyldimethylamin* (I.) ist allerdings nicht unwesentlich beständiger als das entsprechende β-Derivat; die destillierte Base bleibt wochenlang klar, hat sich aber nach mehreren Monaten in eine harte Kristallmasse verwandelt; die wss. Lsg. erleidet die gleiche Polymerisation bei Zimmertemperatur

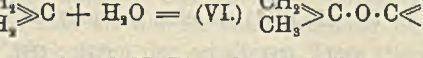
etwa innerhalb eines Monats, bei 100° im Laufe eines Tages und bei 150° schon innerhalb 15 Stunden:



Das so entstandene diquartäre Salz ist ein Homologes des HOWARD-MARCKWALDschen *Bistrimethylendiimins;* seine Konstitution ergibt sich aus dem Verlauf der Spaltung mit KOH:



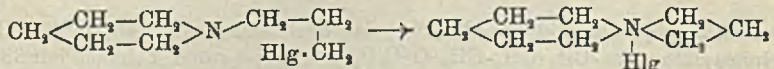
bei welcher Dimethylallylamin (III.), *N*-Tetramethyltrimethylendiamin (IV.) u. eine stickstofffreie ätherartige Verb. der Zus. $C_6H_{10}O$ auftreten. Letztere ist als Isoallyläther (VI.) aufzufassen, der sich durch Anlagerung von W. an primär entstandenes *symm. Allylen* (V.) gebildet hat:



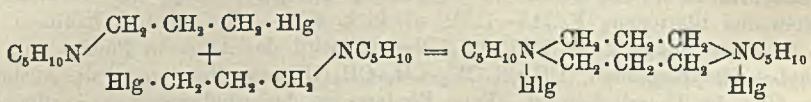
Aus Trimethylenbromid und Na-Phenolat nach LOHMANN dargestellter Brompropylphenyläther, $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$, geht bei 4-stünd. Erhitzen mit 33%ig. wss. Dimethylaminlsg. in A. auf 150° in *γ-Dimethylaminopropylphenyläther*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$, über; schwach ammoniakalisch riechendes Öl; Kp_{756}. 249 bis 250°; ll. in A., Ä., wl. in W. — Pikrat, $C_{11}H_{17}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Rhombische Nadeln und Blättchen; F. 118—119°; wl. in k. W. — Bei 5-stünd. Erhitzen mit der 5-fachen Menge konz. HCl auf 170—180° wird der Äther in Phenol und *Dimethyl-γ-chlorpropylamin*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, gespalten, wobei die Ausbeute etwa 50% der Theorie beträgt. Beim Eindampfen der erhaltenen Lsg. verflüchtigt sich das Phenol, und das Chlorhydrat der neuen Base hinterbleibt als hygroskopischer, nur schlecht kristallisierender Sirup. — Au-Salz, $C_5H_{12}NCl \cdot HAuCl_4$. Monokline Blättchen; F. 150°; ll. in h. W. — Pikrat, $C_5H_{12}NCl \cdot C_6H_3O_7N_3$. Monokline Säulen aus W. oder 90%ig. A.; F. 110°. — Die freie Base ist ein stark ammoniakalisch riechendes Öl; Kp_{765}. 134—135°; ll. in A., Ä.; l. in etwa 12 Tln. W. — Das Halogenatom dieses Amins läßt sich unschwer durch andere Reste ersetzen; so konnten durch Erhitzen mit Na-Äthylatlsg. 75% der Theorie an *γ-Dimethylaminopropyläthyläther*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, gewonnen werden. Ammoniakalisch riechendes, in W., A. und Ä. ll. Öl; Kp_{749}. 144°. — Au-Salz, $C_7H_{17}ON \cdot HAuCl_4$. Rhombische Nadeln und Blättchen; F. 70—71°. — Das durch Polymerisation erhaltene *N-Dimethylbistrimethylendiimindichlormethylat* (II.) hinterbleibt beim Eindampfen der wss. Lsg. als hygroskopische, in W. ll., in A. unl. M.; es läßt sich aus wss. Lsg. durch Alkali fällen. — Das Aurat, $C_{10}H_{24}N_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$, und das Platinat, $C_{10}H_{24}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$, sind in W. unl.; ersteres schm. bei 247—248° unter Zers., letzteres zerfällt nach vorhergehender Schwärzung bei 275—276° unter stürmischer Gasentw. — Die Zerlegung des diquartären Chlorids wurde durch Erhitzen des bei 150° getrockneten Salzes mit KOH (1 : 1) erreicht. Das bei der Dest. mit Wasserdampf aufgefangene Kondensat verbrauchte bis zur Neutralisation 90% der theoretischen Menge *n.* HCl; das aufschwimmende, neutral reagierende Öl erwies sich als *Diisoallyläther* (VI.); die bei 130—135° übergehende Hauptfraktion dieses Körpers entfärbte $KMnO_4$ in saurer und alkal. Lsg., ebenso Bromwasser und in Chlf. gel. Brom; mit ammoniakal. Ag-Lsg. oder Kupferchlorür reagierte der Äther

nicht; auffallend ist seine im Vergleich zu anderen ungesättigten Äthern (vgl. S. 1662) relativ grofse Beständigkeit gegen SS. — Unter den basischen Spaltprodd. befand sich eine sehr flüchtige Base, wahrscheinlich *Dimethylamin;* dann gingen in etwa gleicher Menge 2 Fraktionen bei 60—70°, bezw. 144—149° über. Die erstere bestand aus *Dimethylallylamin* (III.); stark ammoniakalisch riechendes, mit W., A. und Ä. in jedem Verhältnis mischbares Öl; Kp_{743}. 64°; wurde auch aus Allyljodid und Dimethylamin bei 150° synthetisiert. — Pikrat, $C_5H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Monokline Tafeln; F. 95°; l. in ca. 110 Tln. k. W., viel leichter l. in sd. W. — Der höher sd. Anteil der Basen war *N-Tetramethyltrimethylendiamin* (IV.), da die gleiche Base auch aus Trimethylenbromid und alkoh. Dimethylamin bei 150° dargestellt werden konnte. Stark ammoniakalisch riechende, mit W., A. und Ä. mischbare Fl. — Pikrat, $C_7H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Rhombische Säulchen; F. 205°; l. in etwa 1000 Tln. k. W. — Pt-Salz, $C_7H_{18}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rhombische Säulen aus 50%ig. A.; zers. sich bei 246—247°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1420—29. 21/4. [26/3.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

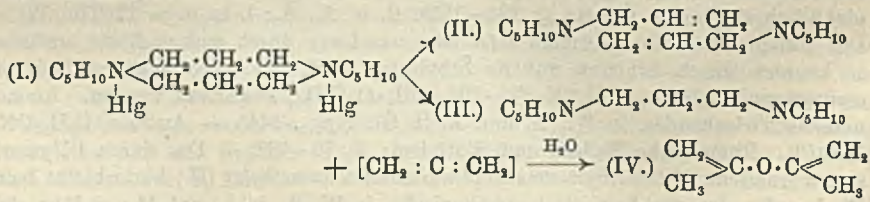
Heinrich Hörlein und **Rudolf Kneisel**, *Polymerisation des γ-Chlorpropylpiperidins zu einem Achtring.* Die Umwandlung, welche *N-γ-Halogenpropylpiperidine* unter dem Einfluſs der Wärme erleiden, haben GABRIEL u. STELZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2388; C. **96**. II. 1051) als eine Isomerisation:



aufgefafst, während Vff. die Ansicht vertreten, dafs es sich um eine Polymerisation zu einem Achtring:



handelt, da die sich bildenden quartären Salze das gleiche Verhalten zeigen, wie die von KNORR u. ROTH (vgl. das voranstehende Ref.) aus γ-Chlorpropyldimethylamin gewonnenen Prodd. Der Zerfall unter dem Einfluſs von Alkali vollzieht sich hier nach dem Schema:



unter B. von *N*-Allylpiperidin (II.), Trimethylendipiperidin (III.) u. Diisoallyläther (IV.) Die Rückverwandlung der quartären Salze in die N-γ-Halogenpiperidine haben GABRIEL u. STELZNER sowohl mit HBr als auch mit HCl durch Eindampfen erreicht, während Vff. nur bei Anwendung ersterer S. den gleichen Erfolg erzielen konnten. — Auch die von GABRIEL und STELZNER geäufserte Vermutung, dafs ihr durch Erhitzen von γ-Piperidinopropylphenyläther mit HBr gewonnenes *N-γ*-Brompropylpiperidin mit dem von LAUN durch Erhitzen von „Piperonylalkinhydrobromid" dargestellten u. lediglich durch die Kristallform charakterisierten Bromid der gleichen Zus. identisch sein könnte, ist irrtümlich: die beiden Salze müssen isomer sein, da LAUN bei seinen Verss. von dem aus Propylenglykolchlorhydrin, $Cl \cdot CH_2 \cdot$

$CH(OH)\cdot CH_3$, + Piperidin erhältlichen β-Oxypropylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, ausgegangen ist.

Bei 5-stdg. Erhitzen von 10 g *γ-Piperidinopropylphenyläther*, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$, mit 50 ccm konz. HCl auf 150° entsteht salzsaures γ-Chlorpropylpiperidin, $C_8H_{16}NCl\cdot HCl$, neben beim Eindampfen des Prod. sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigendem Phenol. Rechteckige Blättchen aus Aceton + wenig A.; sintert bei 215—216° und schäumt gegen 230° auf; sublimiert bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade in verfilzten, stark doppeltbrechenden Nädelchen vom gleichen F. — Au-Salz, $C_8H_{16}NCl\cdot HAuCl_4$. Unscharf gegen 100° schm. Kristalle. — Das aus dem Chlorhydrat durch NaOH abgeschiedene ölige *γ-Chlorpropylpiperidin* (Kp_{749}. 210°) wandelt sich beim Aufbewahren, rascher durch Kochen in wss.-alkoh. Lsg., bis die alkal. Rk. der Fl. (nahezu) verschwunden ist, in das äufserst hygroskopische *Bistrimethylendipiperidyliumdichlorid* (I.) um. — Pikrat. F. 241°. — Au-Salz. F. 222—223°; fast unl. in W. — Pt-Salz. F. 206°. — Als 16 g des diquartären Chlorids mit 100 ccm 50%ig. KOH destilliert wurden, ging mit den Wasserdämpfen ein Öl über, das sich zum gröfsten Teil in verd. HCl l.; durch zeitweiligen Zusatz von W. wurde die Konzentration der Kalilauge auf annähernd 60—70% erhalten u. so lange weiter destilliert, bis nahezu die theoretische Menge von Basen übergetrieben war. — Das auf dem salzsauer gemachten Destillat schwimmende Öl erwies sich als der im voranstehenden Ref. beschriebene *Diisoallyläther* (IV.); beim Fraktionieren der erhaltenen Basen gingen zunächst etwa 10% *Piperidin* über, das durch Umwandlung in das Benzolsulfonylderivat, $C_5H_{10}N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$, entfernt wurde. — Die bis 160° sd. Anteile enthielten dann noch *N-Allylpiperidin* (II.) vom Kp_{749}. 155—156°. — Aus den hochsd. Fraktionen konnte in etwa gleicher Menge *Trimethylendipiperidin* (III.) isoliert werden; Kp_{755}. 285—286°. — Aurat, $C_{13}H_{26}N_2\cdot 2HAuCl_4$. Flächenreiche, stark doppeltbrechende Säulen, die leicht etwas Au abscheiden; F. 202—203°; swl. — Pikrat, $C_{13}H_{26}N_2\cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Das bei 215—220° unter Zers. schm. Salz ist in W. (ca. 1 : 1500) und A. (etwa 1 : 3000) äufserst wl. u. eignet sich deshalb besonders zur Trennung der letzten Reste dieser Base von den niedriger sd. Anteilen des Gemisches. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1429—35. 21/4. [26/3.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

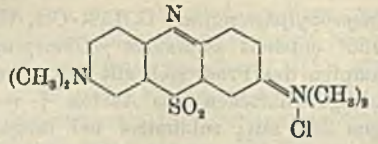
A. Hantzsch, *Zur Konstitution der Thionin- und Azoxinfarbstoffe.* Vf. erkennt an, dafs in der gleichbetitelten Abhandlung von KEHRMANN (s. S. 1258) Tatsachen mitgeteilt werden, durch welche der Abstand zwischen chinoiden Thioniumsalzen und chinoiden Ammoniumsalzen verringert wird. Dennoch bleiben für die Farbstoffe der Methylenblau- und Meldolablaugruppe die chinoiden Ammoniumformeln vorzuziehen; denn man kennt zwar echte, chinoide Ammoniumsalze u. freie Ammoniumbasen vom Verhalten der Methylenblausalze und der Methylenblaubase, aber man kennt auch jetzt noch keine unzweifelhaft chinoiden Thioniumsalze und Thioniumbasen von demselben Verhalten. In Übereinstimmung mit KEHRMANN ist Vf. in der Annahme, dafs gewisse Farbstoffe dem Oxonium- und Thioniumtypus, andere dem Ammoniumtypus entsprechen dürften, entsprechend der Anschauung des Vfs., dafs das negative Redikal stets an der positivsten Stelle des Moleküls fixiert wird.

KEHRMANNs Angaben über die Leichtlöslichkeit von Anilinophenazthioniumchlorid beziehen sich auf salzsäurehaltiges Wasser; somit behält die Angabe des Vf., wonach der Körper in reinem W. wl. ist, ihre Richtigkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1365—66. 21/4. [26/3.].) PRAGER.

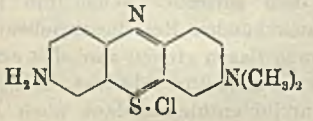
F. Kehrmann, *Über Methylenazur.* (Gemeinsam mit **A. Duttenhöfer** bearbeitet.) Das *Methylenazur* bildet sich, wie BERNTHSEN (LIEBIGs Ann. **230**. 169)

gefunden hat, aus Methylenblaubase durch gleichzeitige Einwirkung von Ätzalkalien und Luft oder durch Behandeln mit Silberoxyd. Als wahrscheinlicher Ausdruck der Konstitution des Methylenazurs wurde bisher die Formel I. angesehen. Vf. hat nun gefunden, dafs die Konstitution des Farbstoffs eine ganz andere ist. Die Wrkg. der Oxydationsmittel auf Methylenblau, bezw. die Selbstoxydation dieses Körpers besteht in einer teilweisen Entfernung der N-Methyle, welche durch H ersetzt werden. Es bildet sich zuerst Trimethylthionin, welches sich, besonders bei Ggw. von NaOH, teilweise weiter oxydiert u. in a-Dimethylthionin übergeht. Beide Farbstoffe wurden in Gestalt ihrer Chloride rein erhalten und mit synthetisch dargestellten Präparaten identifiziert. Im Original beschreibt Vf. die Reindarst. des Methylenazurs sowohl für das mit Luft + NaOH, wie für das mit Ag_2O hergestellte Prod. Ersteres, Methylenazur A, ist identisch mit a-Dimethylthioninchlorid (Formel II.), welches durch Einw. von Dimethylamin auf Monoaminophenazthioniumchlorid hergestellt wurde; letzteres, Methylenazur B, ist identisch mit Trimethylthioninchlorid (Formel III.), welches nach dem Thio-

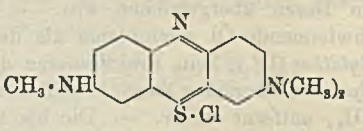
I.



II.



III.



sulfatverf. gewonnen wurde. Ob man bei der Darst. von Methylenazur ein Prod. erhält, welches hauptsächlich aus Trimethylthionin, oder ein solches, welches hauptsächlich aus Dimethylthionin besteht, hängt von den Versuchsbedingungen ab.

Nachdem jetzt die alte Methylenazur-Formel (I.) als unrichtig erkannt worden ist, werden auch die von Fischer und Hepp (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3435; C. **1905**. II. 1500), sowie von Hantzsch (s. S. 685) auf Grund dieser Formel gegen die Thioniumformeln des Vfs. erhobenen Einwände hinfällig. Die jetzt erlangte Kenntnis der Konstitution der Methylenazurfarbstoffe gestattet, auch sie als o-chinoide Azthioniumverbb. (Formel II. und III.) aufzufassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1403—8. 21/4. [28/3.] Genf. Univ.-Lab.) Prager.

Physiologische Chemie.

H. Serger, *Über den Eisengehalt des Spinats.* In 4 Proben Winterspinat fand Vf. 89,50, 87,25, 87,80, 86,70% W., 9,58, 9,62, 10,13, 13,30% verbrennbare Sustanz, 1,9077, 3,1088, 2,0585, 2,0520% Asche, darin 0,0123, 0,0212, 0,0095, 0,0134 g Fe, d. i. auf 100 g Trockengewicht im Mittel 0,104 g Fe. Aus 100 g frischem Winterspinat erhielt Vf. durch Erschöpfen mittels verd. A. 4,3 g Extrakt mit 26,23% Asche und 0,179% Fe, während das extrahierte Kraut 8,7 g Trockensubstanz mit 9,18% Asche und 0,0656% Fe lieferte, so dafs 42,7% des Gesamteisens im Kraut zurückblieben. Beim Extrahieren mit einem Gemisch von Bzn., Chlf. u. Ä. ergaben sich 1,60% Extrakt mit 19,78% Asche und 0,189% Fe. Das Spinol sicc. „Stroschein" enthält, wie Vf. bestätigt, 31,45% Asche und 0,257% Fe, das Extr. Ramkulini angeblich 44,47% Asche u. 2,00% Fe. (Pharm. Zeitung **51**. 372. 25/4.) Düsterb.

A. Tschirch, *System der Sekrete.* Das vom Vf. aufgestellte, weit über 200 Sekrete umfassende System gliedert sich in erster Linie nach der hauptsächlichen,

den Charakter des Sekretes bedingenden chemischen Substanz, in zweiter Linie nach der botanischen Zugehörigkeit der Stammpflanze. Die 10 Hauptgruppen sind folgende: I. Resinotannol- oder Tannolharze, Resinharze, die Tannolresine der Benzoesäure- oder Zimtsäuregruppe enthalten; II. Resenharze, welche Resene als charakteristische Bestandteile enthalten; III. Resinolsäureharze, welche keine Ester, sondern vorwiegend Harzsäuren enthalten; IV. Resinolharze, welche vorwiegend freie Resinole enthalten; V. Aliphatoresine oder Fettharze, welche vorwiegend Körper der aliphatischen Reihe enthalten; VI. Chromoresine oder Farbharze, Harze, deren Reinharz gefärbt ist; VII. Enzymoresine, Harze, deren Harzkörper von einer ihn oxydierenden Gummase begleitet wird; VIII. Glucoresine, Harze, welche Zuckerester oder Zuckeräther enthalten; IX. Laktoresine, in Milchröhren enthaltene Milchsäfte; X. Pseudoresine, Sekrete, die für Harze gehalten werden, aber keine sind. (Pharm. Centr.-H. **47**. 329—33. 26/4.) DÜSTERBEHN.

F. G. Kohl, *Die Farbstoffe der Diatomeen-Chromatophoren.* Wie die Verss. zeigen, gelingt es bei ganz kurzer, ca. 5 Minuten langer Behandlung ledergelber Diatomeen (*Achnanthidium lanceolatum, Himanthidium pectinale* var. *curta*) mit 70%ig. A. in der Kälte in der Hauptsache nur das Carotin zu extrahieren, von Chlorophyll und Xanthophyll gehen nur ganz geringe Mengen in Lsg., bei längerer Einw. des 70%ig. A. nimmt derselbe etwas mehr von beiden letztgenannten Farbstoffen auf. Mit 96%ig. A. kann man bei gewöhnlicher Zimmertemperatur die totale Entfärbung des Diatomeenmaterials bewirken. Die jetzt erhaltene Lsg. enthält viel *Chlorophyll*, sehr wenig *Carotin* und wenig *Xanthophyll*. Ferner ergibt sich, dafs MOLISCHs Leukocyanrk. bei den Diatomeen eine Carotinrk. ist, die aber durch HCl nur in alkoh. Lsg. hervorgerufen wird; Xanthophyll ist bei der Rk. unbeteiligt. — Was den bekannten Farbenumschlag bei den Diatomeen anlangt, so führt Vf. diesen in erster Linie auf leichte Zugänglichkeit des Lösungsmittels zu den Chromatophoren zurück. Der A. tötet hier den Zellinhalt augenblicklich, das Carotin wird sofort gelöst, das dem Einfluſs des Lösungsmittels länger widerstehende Chlorophyll bleibt zurück, die Lederfarbe geht in ein Blaugrün über. Es liegt keine Veranlassung vor, die Färbung der Diatomeen-Chromatophoren für verschieden von der der Phanerogamenblätter zu halten. Die Chromatophoren der Diatomeen verdanken ihre Farbe einem Gemische von Chlorophyll, Carotin und Xanthophyll, wobei das Carotin quantitativ überwiegt. *Diatomin* gibt es nicht. *Leukocyan* ist in den untersuchten Diatomeen sicher auch nicht vorhanden. — Was den braunen Farbstoff, in den man mit KOH den grünen Farbstoff der Blattchromatophoren verwandeln kann, anlangt, ist hervorzuheben, daſs bei dieser Braunfärbung eine deutliche, stets in derselben Weise und mit derselben Schärfe hervortretende Veränderung des Absorptionsspektrums sich vollzieht, indem sich besonders der Absorptionsstreifen I. deutlich nach dem violetten Ende verschiebt, und zwar um seine jeweilig eigene Breite. In den braunen lebenden Diatomeen-Chromatophoren ist hingegen bereits dasselbe Chlorophyll enthalten wie nach dem Farbenumschlag, denn Streifen I. behält dieselbe Lage. Die Ursache des Farbenwechsels liegt demnach in einer aufserhalb des Chlorophylls sich abspielenden Veränderung, wohl in einer „Demaskierung“ des Chlorophylls. — Bei dem *Phaeophyceen-Fucoxanthin* handelt es sich möglicherweise auch zum Teil oder ganz um Carotin. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 124—34. 25/4. [18/3.].) RONA.

Leo Loeb, *Untersuchungen über Blutgerinnung. Siebente Mitteilung.* (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 260; C. **1905**. I. 942.) Als Hauptergebnisse der Unters. sei folgendes hervorgehoben. Wirksame Thrombinlsgg. werden erhalten durch Auspressen des Serums nach beendeter zweiter Koagulation des dem Hummer

entnommenen Blutes. Die wirksame Substanz wird aus den Blutzellen extrahiert. In auf Eis gehaltenem Blute wird weder Thrombin, noch Prothrombin aus den Zellen extrahiert; Kälte verhindert ferner die Einw. sowohl von Thrombin, als auch von Gewebskoagulinen, die dem Plasma zugesetzt werden. Die gerinnungsbeschleunigende Substanz des Hummermuskels wird nur langsam, die gerinnungshemmende sehr schnell extrahiert. — Kleine Mengen $CaCl_2$ üben keinen oder nur einen geringen beschleunigenden Einfluſs auf die spontane oder auf die unter dem Einfluſs des Zellfibrinextrakts stattfindende Gerinnung aus. — Verdünnung des Hummerplasmas wirkt hemmend auf die Muskelextraktwrkg., $CaCl_2$-Zusatz bewirkt starke Beschleunigung, Ba, Sr, Mg können das Ca teilweise vertreten; sehr kleine Mengen von $MnCl_2$ können auch ein wenig beschleunigend wirken. Gewisser Gehalt an NaCl wirkt auf die unter dem Einfluſs von Muskelextrakt stehende Gerinnung günstig, ein Überschuſs wirkt hemmend. Die Zellfibrinextraktwrkg. wird durch diese Faktoren anders beeinfluſst (vgl. Original). — In gewissen Proportionen dem Plasma zugesetzt, wirken alle Metallsalze hemmend. — Gewebskoaguline und Thrombin verhalten sich in einem Ca-armen Plasma sehr verschieden. Eine getrennte Wrkg. von Muskelextrakt und von Ca etwa so, daſs zuerst das Muskelextrakt das Fibrinogen verändert und in einer zweiten Phase das Ca auf das veränderte Fibrinogen einwirkt, läſst sich durch den Vers. nicht nachweisen. Während der unter Einw. von Thrombinlsgg. stattfindenden Gerinnung wird ein groſser Teil des Thrombins unwirksam gemacht; ein Teil desselben läſst sich jedoch in dem ausgepreſsten Serum nachweisen. Eine Neubildung von Thrombin kann während der Gerinnung nicht nachgewiesen werden. Bei der unter Einw. von Gewebskoagulinen stattfindenden Gerinnung bildet sich kein Thrombin. Die Gewebskoaguline bewirken die Gerinnung des Fibrinogens direkt. — Alle soweit beobachteten Tatsachen deuten darauf hin, daſs die gerinnungsbeschleunigenden Substanzen der Gewebe und des Blutes verschieden sind, und daſs erstere nicht durch Verb. mit Ca in eine mit den letzteren (Thrombin) identische Substanz umgewandelt werden. Bezüglich der vielen Einzelheiten vgl. Original. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 67—94. April. Philadelphia. Patholog. Lab. der Univ. of Pennsylvania und Woods Holl. Mass. Marine Biological Lab.) Rona.

G. Embden und **F. Kalberlah**, *Über Acetonbildung in der Leber. Erste Mitteilung.* Die bei der künstlichen Durchströmung der lebensfrischen Leber mit n. Blut entstehende flüchtige jodoformbildende Substanz (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 59; C. **1904**. II. 1478) konnte (durch Überführung in das Dibenzalaceton) als *Aceton* identifiziert werden. Muskel, Niere und Lunge bildeten bei den Durchblutungsverss. kein Aceton. Was den Umfang der Acetonbildung in der Leber anlangt, so zeigen die Verss., daſs pro l Blut 12—27 mg Aceton gebildet wurden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 121—28. April. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus. Inn. Abt.) Rona.

G. Embden, **H. Salomon** u. **Fr. Schmidt**, *Über Acetonbildung in der Leber. Zweite Mitteilung: Quellen des Acetons.* Vff. stellten sich die Aufgabe, festzustellen, welche Substanzen bei ihrem Zusatz zum Durchblutungsblut (vgl. obiges Referat) eine vermehrte Acetonbildung bewirken. Die Verss. zeigen (wegen Einzelheiten cf. Original), daſs von den untersuchten aliphatischen Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Glutaminsäure, Leucin, Aminoisovaleriansäure) nur Leucin Aceton lieferte. Von drei untersuchten Fettsäuren mit verzweigter Kette sind die dem Leucin entsprechende Isobutylessigsäure, wie die Isobuttersäure keine Acetonbildner, hingegen steigerte die der Aminovaleriansäure entsprechende Isovaleriansäure die Acetonbildung in der Leber mächtig. Buttersäure, wie β-Oxybuttersäure, bildeten erheb-

liche Acetonmengen. Alle untersuchten aromatischen Substanzen, deren Benzolring im Tierkörper zerstörbar ist — Tyrosin, Phenylalanin, Phenyl-α-Milchsäure, Homogentisinsäure — bilden Aceton; bei einer Reihe von Körpern mit nicht verbrennlichem aromatischem Kern (Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Zimtsäure, Phenyl-β-Milchsäure) erfolgte keine Acetonbildung. — Auf Grund der Versuchsergebnisse lassen sich folgende Vorstellungen gewinnen: 1. Der Abbau der aliphatischen Monoaminomonocarbonsäuren geschieht in der Weise, dafs sie unter CO_2-Abspaltung und Desamidierung in Substanzen mit einem C weniger übergehen, wahrscheinlich in die entsprechenden Fettsäuren. 2. Nach der Umwandlung in Fettsäuren werden sie unter Oxydation am β-Kohlenstoffatom abgebaut (vergl. Knoop, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 150; C. 1905. I. 275). Diese Gesetzmäfsigkeit gilt sowohl für Fettsäuren mit verzweigter, wie allem Anschein nach auch für solche mit gerader Kette. 3. Dieselben Substanzen, deren Benzolring im Organismus des Normalen verbrennlich ist, bilden bei der Alkaptonurie Homogentisinsäure (vergl. Neubauer und Falta, Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 81; C. 1904. II. 607) und bei der künstlichen Zirkulation der Leber Aceton. Das letztere ist hier als ein Spaltungsprod. des aromatischen Kernes aufzufassen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 129—55. April. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus.)

Rona.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hetsch, *Über den heutigen Stand der Frage der Trinkwassersterilisation durch Chemikalien.* Vf. prüfte das sogenannte *Ferrochlorverfahren* (Duyk, Ann. Chim. anal. appl. 8. 13; C. 1903. I. 1160), das auf gleichzeitiger Verwendung von Fe_2Cl_6 u. Chlorkalk beruht; er zeigte, dafs auch die gröfsten der von Duyk empfohlenen Mengen beider Verbb. bei 20 Minuten langer Einw. eine Abtötung von Cholera-, Ruhr- u. Typhusbacillen, die in W. eingesät waren, nicht bewirkten. Selbst wenn die doppelten Mengen der Chemikalien 40 Minuten lang einwirkten, kam eine Sterilisierung des W. nicht zu Stande.

Angesichts der widerspruchsvollen Angaben über die Wrkg. der Hypochlorite und namentlich der Chlorkalkwrkg. bei der Wassersterilisation bot die Frage ein gewisses Interesse, wie grofs denn die *Mengen Chlor* sein müssen, die zur Erreichung einer Keimvernichtung im W. entwickelt werden müfsten. Hierzu wurden einmal in zugeschmolzenen Röhren abgewogene Mengen von verflüssigtem Chlor direkt in das infizierte W. gebracht und das Chlor aus den Röhrchen in Gasform übergeführt, und dann wurden wss. Lsgg. reinen Chlors von genau bestimmtem Gehalt an letzterem dem W. zugesetzt. Auch bei Verwendung von reinem Chlor waren die Resultate sehr schwankende. Nicht einmal 234 mg Cl pro 1 W. vermochten die eingesäten Typhusbacillen (1 Öse) zu töten. Wie man sich diese Verschiedenheiten der Wrkg. zu erklären hat, die auch anderen Autoren bei ihren Arbeiten mit Hypochloriten auffiel, darüber ist man noch nicht orientiert. Es geht aus diesen Ergebnissen jedoch wieder hervor, dafs auch noch gröfsere Mengen Chlorkalk, als sie Engels (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 32. I. Abt. 495; C. 1903. I. 260) für nötig hält, sich möglicherweise wirkungslos erweisen können.

Fluoride der Alkalien eignen sich zur Trinkwassersterilisation nicht; das *Silberfluorid, Tachiol* von Paternò u. Cingolani, war schon in einer Menge von 2 mg im 1 W. im Stande, bei Anwendung einer $^1/_{10}$ Öse Choleravibrionen auf 1 l W., diese nach 30 Minuten zu töten, dagegen nicht Typhusbacillen; 5 mg im 1 vernichteten Cholera in 10 Minuten, Typhus- u. Ruhrbacillen in 20 Minuten. Infiziert man das W. mit $^1/_5$ Öse pro 1 mit diesen Keimen, so reichten 5 mg AgF bei $^1/_2$-stünd. Einw. nicht aus, die verwendeten Keime abzutöten, und wenn 1 Öse Agarkultur eingesät

wurde, sogar selbst 10 mg Tachiol in 30 Minuten. Etwa dieselben Resultate lieferte *Isotachiol* (*Kieselfluorsilber*), das sich nach PATERNÒ vor dem Tachiol durch gröfsere Haltbarkeit auszeichnet.

Weiterhin wurde vom Vf. das *Bicalcitverfahren* von FREYSSING u. ROCHE geprüft, das darin besteht, dem zu sterilisierenden W. CaO_2 und dann ein Tonerdesulfat enthaltendes Pulver zuzusetzen; es entwickelt sich H_2O_2, das nach den Genannten in statu nascendi kräftiger wirken soll, als das fertige Handelspräparat von H_2O_2. Nach der Sterilisation wird das W. vom entstandenen Nd. durch ein Wattefilter befreit. Die vom Vf. ausgeführten Unterss. zeigten aber, dafs H_2O_2, aus CaO_2 (Bicalcit) frei gemacht, nicht kräftiger wirkt als H_2O_2, das in Form von *Perhydrol* MERCK zur Anwendung gelangte. Der Anwendung des letzteren für den hier in Rede stehenden Zweck steht der hohe Preis im Wege.

Die wirksamen Mittel, wie AgF und H_2O_2, erreichen eine sichere Sterilisierung des W. nur dann, wenn dessen Verunreinigung durch Infektionskeime gewisse Grenzen nicht überschreitet, was auch noch für andere Sterilisationsmittel Geltung hat. (v. LEUTHOLD-Gedenkschrift **1906**. Bd. I. Berlin. Chem. Abt. Inst. f. Infektionskrankh. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Henri Dufour, *Die Leitfähigkeit der Luft in bewohnten Räumen.* ASHWORTH hat beobachtet, dafs die ausgeatmete Luft besonders gut leitet, was ELSTER und GEITEL nicht bestätigen konnten, ausgenommen, wenn die Versuchsperson besonders viel mit radioaktiven Substanzen arbeitet. Vf. findet, dafs die Luft eines besuchten Auditoriums nach der Vorlesung die Elektrizität etwa 3 mal so stark zerstreut als vorher; ähnliches gilt in schwächerem Mafse für Schlafzimmer abends und morgens. Das Resultat ist also dem ASHWORTHs analog. (Physikalische Ztschr. **7**. 259—62; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **21**. 361—67. 15/4. [Jan.] Lausanne.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Rühle, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über die Fortschritte im 2. Halbjahr 1905. — Nach Ansicht des Vfs. sollte eine künstliche Färbung des *Paniermehls* u. der Nahrungs- u. Genufsmittel überhaupt verboten sein oder müfste zum mindesten deklariert werden, weil durch eine solche die Herst. minderwertiger Surrogate u. Nachahmungen erleichtert wird. — Zur Feststellung der *Ausnutzbarkeit* der einzelnen Nahrungsstoffe mehrerer gleich zusammengesetzter *Teigwaren* verschiedener Herkunft sollten auch Verdauungsverss. angestellt werden. (Chem. Ztschr. **5**. 149 bis 153 u. 173—76. 5/4. u. 20/4. Stettin.) HAHN.

Antonio Rodella, *Über die Bedeutung der streng anaeroben Fäulnisbacillen für die Käsereifung.* (8. Mitteilung.) (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 143; C. **1905**. II. 1814.) Vf. zeigt, in Bestätigung seiner früheren Mitteilungen, an Anaeroben, die aus Milch isoliert waren, dafs dieselben Buttersäure zu bilden vermögen. Die Buttersäuregärung hängt von der anaeroben Gärung des Kaseïns ab; sie ist jedoch nicht die häufigste und gewöhnlichste Gärung, die von den sogenannten Fäulnisanaeroben der Milch bestimmt wird. Es entstehen, je nach der Art der Anaeroben, bei der Gärung entweder Gemische von flüchtigen SS., oder ein Gemisch von Buttersäure, Propionsäure und anderen Fettsäuren. Vf. schildert dann die morphologischen Eigentümlichkeiten der Fäulnisanaeroben, und zwar des Bac. anaerobicus der „Capronsäure-, Buttersäure- u. Baldriansäuregruppe". (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **16**. II. Abt. 52—66. 6/3. Lodi. Bakt. Lab.) PROSKAUER.

W. Lohmann, *Über Brauselimonaden.* Vf. sucht klarzulegen, dafs Brauselimonaden nicht nachgemachte Fruchtlimonaden, sondern eine besondere Warengattung sind, und dafs Limonaden nicht unbedingt aus echten Fruchtsäften bereitet

zu sein brauchen im Gegensatz zu den „Vereinbarungen“, nach denen Limonaden Mischungen von Fruchtsäften mit W. sind, während Brauselimonaden aufserdem noch CO_2 enthalten. Es kann vielmehr jedes wohlschmeckende, zuckerhaltige Erfrischungsgetränk als *Limonade* bezeichnet werden, wenn es zugleich süfs u. sauer ist. Gleichzeitig gibt Vf. noch einen historischen Rückblick auf die Entw. der Brauselimonadenindustrie. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 126—30. 20/3. Friedenau.)

DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Copaux, *Zwei bemerkenswerte Fälle von Isomorphismus.* Die Säure $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$ + $31H_2O$ u. das Salz $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2Li_2O$ + $29H_2O$ kristallisieren sowohl in der Kälte, wie bei 30° trotz der abweichenden Hydratation in wechselnden Verhältnissen zusammen, doch scheint alsdann die Säure auch blofs $29H_2O$ zu enthalten. Die nämliche S. bildet unter Abgabe von $7H_2O$ mit dem Salz $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2BaO$ + $22H_2O$ Mischkristalle, in denen auf die S. 8—50% kommen. Beide Fälle beweisen, dafs es beim Isomorphismus auf analoge Kristallnetze, nicht auf die chemische Zus. ankommt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **29**. 77—85. März.)

HAZARD.

W. P. Headden, *Phosphoreszierende Calcite vom Fort Collins, Colorado, und von Joplin, Missouri.* Die gelben Calcite phosphoreszierten infolge von Insolation 13 Stunden lang, erhielten diese Fähigkeit auch durch den elektrischen Funken, durch Röntgenstrahlen und durch brennendes Mg. Erhitzen bis 200° nahm ihnen diese Eigentümlichkeit nicht, wohl aber Glühen und ebenso Lösen. Die genaue chemische Unters. brachte Vf. zu der Vermutung, dafs die Phosphoreszenz durch ein Glied der Yttriumgruppe, das wohl nur im Verhältnis 1 : 2500000 beigemengt ist, bedingt wird. Die Analyse des Materiales von Joplin lieferte: 0,032 SiO_2, 43,95 CO_2, 55,74 CaO, 0,113 MgO, 0,045 MnO, 0,046 FeO, 0,014 ZnO, 0,007 Ce_2O_3, 0,012 (Di_2O_3, Sm_2O_3, La_2O_3), 0,013 (Yt_2O_3, Er_2O_3), Spuren von SO_3, P_2O_5, Cl, SrO, Al_2O_3, Cr_2O_3, NH_3 und Na_2O. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 301—8. April. Colorado. Agricultural College. Fort Collins.)

ETZOLD.

Justin S. De Lury, *Kobaltglanz im nördlichen Ontario (Canada).* Im südöstlichen Teile der Coleman Township findet sich in einem Quarzgange, begleitet von Chalkopyrit und Pyrit, Kobaltglanz in Würfeln und Oktaedern. Zus.: 29,10 Co, 4,55 Fe, 0,97 Ni, 44,55 As, 20,73 S. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 275—76. Mineral. Lab. Toronto. April.)

ETZOLD.

C. W. Knight, *Neues Vorkommnis von Pseudomorphosen nach Leucit.* In einem augenscheinlich intrusiven, als Pseudoleucitphonolith bezeichneten, aus Orthoklas, Pseudoleucit, Nephelin, Skapolith und Biotit bestehenden Gestein des Yukonterritoriums erwiesen sich die Pseudoleucite aus Orthoklas (50,04%), Skapolith (wohl sekundär vom Nephelin), Nephelin (32,38%), Biotit und wenig Plagioklas (2,22%) zusammengesetzt. Die Analyse der Pseudomorphosen ergab: 58,15 SiO_2, 23,66 Al_2O_3, 1,59 Fe_2O_3, 0,43 CaO, 0,21 MgO, 7,08 Na_2O, 8,49 K_2O, 1,35 H_2O, Spur Cl. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 286—93. April. Geolog. Lab. Columbia. Univ.)

ETZOLD.

T. T. Read und **C. W. Knight**, *Darstellung von Natronleucit aus Pseudomorphosen.* Durch längeres Erhitzen gelang es den Vff., die im vorigen Referat beschriebenen Pseudomorphosen wenigstens zum Teil in Leucit überzuführen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 294—95. April. Columbia. Univ.)

ETZOLD.

Stanislas Meunier, *Ursprung und Entstehung oolithischer Erze.* Vf. konstatiert, dafs er C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1008 zu denselben Ansichten über die Entstehung der oolithischen Eisenerze gekommen ist, wie sie CAYEUX (S. 1372) über die von DIÉLETTE gewonnen hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 855—56. [2/4.*].) HAZARD.

L. Cayeux, *Entstehung von Eisenerz infolge der Zersetzung des Glaukonits.* Vf. konnte an den Erzen von Grandpré (Ardennen) alle Stadien der Umwandlung des Glaukonits in Limonit verfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 895—97. [9/4.*].) HAZARD.

W. E. Ringer, *Die Veränderungen in der Zusammensetzung des Seewassers beim Gefrieren.* Vf. bespricht die Arbeiten von WEYPRECHT (Metamorphosen des Polareises, Wien, 1879), ERKMAN (Origin of Currents, Öfvers. K. V. Akad. Förh. 1875, Nr. 7), PETTERSSON (On the Properties of Water and Ice, Vega-Expeditionens Vetenskapliga Jakttagelser, Bd. II, Stockholm, 1883), GUTHRIE, BUCHANAN und anderen, die sich auf das Gefrieren des Seewassers beziehen, u. kommt auf Grund eigener ausführlicher Unterss. über die Zus. des Seewassers beim Gefrieren zu folgendem Ergebnis: Zu den gewöhnlichsten Erscheinungen wird der Nd. von Na-Sulfat und Na-Chlorid gehören. Obschon das erste Salz eine eutektische Temperatur von —0,7° hat, wird es aus Seewasser erst bei —8° ausgefällt werden. Eis, worin dieses Salz teilweise abgesetzt sein wird, enthält aufserdem ursprünglich noch die Mutterlauge, welche bei der Temperatur damit im Gleichgewicht war. Tritt nun diese Mutterlauge infolge von Diffusion, Pressungen etc. aus und frisches Seewasser ein, so wird von diesem so viel Eis u. Na-Sulfat abgesetzt, bis die zurückbleibende Lauge wieder die verlangte Konzentration hat. Dieser Vorgang kann sich wiederholen, bis das Eis nur wenig oder gar keine Mutterlauge mehr enthält.

Wird nun das sulfatreiche Eis durch Strömungen nach wärmeren Gegenden geführt, so wird es keineswegs sein Sulfat bei derselben Temperatur abgeben, bei der es darin niedergeschlagen worden ist; vielmehr wird das Na-Sulfat, wenn z. B. praktisch alle Mutterlauge aus dem Eis verschwunden ist, erst bei —0,7° wieder schmelzen u. dadurch eine Veränderung im SO_3-Gehalt des Seewassers auf einen grofsen Abstand übertragen. Für NaCl gilt das für Na-Sulfat Gesagte in geringerem Mafse, da bei ihm der Unterschied zwischen seiner Abscheidungs- u. seiner eutektischen Temperatur kleiner ist. Doch wird man bei der Genauigkeit der Ca-Bestst. an dem Verhältnis CaO : Cl vielleicht bisweilen ein Kriterium für die Herkunft des W. haben können. Findet man eine deutliche Veränderung dieses Verhältnisses, so hat man zugleich einen Beweis dafür, dafs die Temperatur des W. unter —23° gewesen ist. Das Ausfallen von Mg- und K-Chlorid wird in der Natur wohl selten vorkommen, und es ist auch wahrscheinlich, dafs Veränderungen, die hierdurch hervorgebracht werden, nicht über grofse Gebiete sich erstrecken. Aufserdem sind die Mg- u. K-Bestst. so ungenau, dafs diese Veränderungen praktisch nicht von Belang sein können. Die Einzelheiten dieser in erster Linie für die Ozeanographie wichtigen Unterss. müssen im Original nachgesehen werden, wo eine Anzahl Tabellen die Übersicht erleichtert. (Chemisch Weekblad **3**. 223—49. 14/4. [März.] Helder. Rijksinstituut voor het onderzoek der zee.) LEIMBACH.

Analytische Chemie.

B. Stollberg, *Vorrichtung zur fortlaufenden Aufzeichnung der Ergebnisse von Gasabsorptions- und Flüssigkeitsfällungsanalysen.* Es wird ein App. beschrieben,

welcher aus einer Pumpe besteht, die durch ein Gewichtswerk bewegt wird; durch sie werden gemessene Volumina Gase in die auf Wagen stehenden Absorptionsgefäfse (für CO_2, O, CO etc.) gedrückt; das Mehrgewicht wird durch mittels Uhrwerk getriebener Pendelwagen angezeigt. — Der App. ist auch geeignet zum Analisieren von Fll., zur *Best. vom spezifischen Gewicht*, von suspendierten Teilchen etc. — DRP. 171248. (Chem.-Ztg. **30**. 347. 14/4. Sollstedt.) BLOCH.

M. Busch, *Oxydation der salpetrigen Säure durch Wasserstoffsuperoxyd: Bestimmung von Nitrat neben Nitrit.* Bei der Ermittlung des N-Gehalts der Nitrozellulose verbietet sich die Anwendung von $KMnO_4$ als Oxydationsmittel der salpetrigen S.; bei Verss., ein Ersatzmittel zu finden, stellte Vf. fest, dafs *Wasserstoffsuperoxyd* in w. sauren Lsgg. die Überführung von HNO_2 in HNO_3 fast momentan und völlig quantitativ bewirkt. — Die Substanz (mit einem Gehalt von 0,1—0,2 g Nitrit) wird in ca. 50 ccm W. gel., mit 20 ccm einer neutralen, 3%ig. H_2O_2-Lsg. versetzt und auf 70° erwärmt; dann läfst man durch einen Tropftrichter 20 ccm 2%ig. H_2SO_4 am Boden des Gefäfses einfliefsen, erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt die entstandene Salpetersäure mit 12 ccm *Nitronacetatlsg.* (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 861; C. **1905**. I. 900). — Die Methode dürfte praktischen Wert vor allem in Fällen besitzen, wo es sich um die *Bestimmung der salpetrigen neben Salpetersäure* handelt; bei derartigen Analysen ermittelt man zunächst in der Hälfte der Fl. die HNO_2 volumetrisch mittels $KMnO_4$, oxydiert sie in der anderen mit H_2O_2 und fällt dann die Gesamtmenge der beiden SS. als Nitronnitrat. Aus der Differenz findet man die Menge der HNO_3. — Auch für die analytische Behandlung der *Nitrozellulosen* ist das neue Verf. von Wert: Zers. man ein derartiges Material durch Kochen mit Alkali, so entsteht, neben Alkalinitrat, wenig Ammoniak und viel Alkalinitrit (HAEUSSERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3956; C. **1904**. I. 160); bei Ggw. von H_2O_2 geht die Zers. schneller vor sich, es bildet sich kein NH_3, und beim Ansäuern der Fl. wird der in Form von Nitrit vorhandene N durch den Rest des H_2O_2 zu HNO_3 oxydiert. So kann der Gesamtstickstoffgehalt der Nitrozellulose in der ursprünglichen Form gefafst und als Nitronnitrat zur Wägung gebracht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1401—3. 21/4. [28/3.] Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Oskar Blank u. **Hermann Finkenbeiner**, *Methylalkoholbestimmung in Formaldehydlösungen mittels Chromsäure.* Die im Handel vorkommenden, etwa 40%ig. Formaldehydlsgg. enthalten meist 12—18% *Methylalkohol*, der aus der Fabrikation stammt und den Zweck hat, die Fll. auch bei stärkerer Abkühlung durch die Winterkälte klar zu erhalten. — Der Gehalt an CH_4O läfst sich nun — vorausgesetzt, dafs die Lsg. nur aus W., Methylalkohol, Formaldehyd und event. Spuren von Ameisensäure besteht — recht genau ermitteln, wenn man 1 g der zu prüfenden Lsg. in ein Gemisch von 50 ccm $^2/_1$-*n.* Chromsäure und 20 ccm 98%ig. H_2SO_4 einträgt, nach 12-stdg. Stehen zu 1 l verd., zu 50 ccm der so gewonnenen Lsg. ein Körnchen KJ hinzufügt und mit $^1/_{10}$-*n.* Thiosulfat zurücktitriert. — Will man die Analyse beschleunigen, so kann man auch nach Ablauf der ersten heftigen Einw. auf freier Flamme erhitzen, darf aber hierbei höchstens $^1/_3$ der Fl. abdestillieren und mufs dann sofort auf 1 l auffüllen. — Der %-Gehalt an CH_4O ist dann $= \frac{32\,(a-b)\cdot 100}{48}$, worin $a = 0{,}8$ g (= angewendete Menge Sauerstoff) $-0{,}016 \times$ ccm verbrauchter Thiosulfatlsg., und b = der zur Oxydation des vorhandenen Formaldehyds verbrauchte O ist; letzterer berechnet sich aus der Formel: $\frac{32 \times \%\text{-Gehalt}}{30 \times 100}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1326—27. 21/4. [22/3.] Berlin. Lab. d. chem. Fabr. HUGO BLANK.) STELZNER.

Adolf Jolles, *Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen.* (Z. f. anal. Ch. **45**. 196—204. 17/3. — C. **1906**. I. 706. 1290.) BLOCH.

H. Pellet, *Eine neue Fehlerquelle bei der Bestimmung des Zuckers in der Rübe durch alkoholische Digestion.* Vf. erörtert die neuerdings von HOGLUND gemachte Beobachtung, dafs alkoh. Zuckerlsgg. beim Filtrieren durch Papier zuckerärmer werden, da die *Zellulose* hierbei *Zucker* absorbiert. Bei der alkoh. Digestion dürfte daher die Zellsubstanz ebenfalls Zucker absorbieren, wie auch schon von KROCKER angegeben wurde. Hierdurch erklären sich nach HOGLUND auch die Differenzen zwischen alkoh. Digestion und alkoh. Extraktion, die von 0,14—0,38% schwankten. Diese Beobachtungen bestätigen somit die Ansicht des Vfs., dafs die alkoh. Digestion bei der *Rübenuntersuchung* völlig zu verwerfen ist, und dafs auch bei der alkoh. Extraktion beim Filtrieren der Lsg. sehr leicht Fehler entstehen können. Eine Absorption des Zuckers durch Zellulose findet in wss. Lsgg. nicht statt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1013—14. März.) MACH.

Paul Wieske, *Die Sal-Methode zur Fettbestimmung der Milch.* Vf. gibt die Vorschrift der neuen, aus dem Laboratorium der GERBER Co. hervorgegangenen Sal-Methode, die sich nach seinem Dafürhalten für Massenunterss. ausgezeichnet eignet. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 79—80. März. [1/3.] Berlin.) WOY.

Max Winckel, *Die „Sal"-Methode zur Fettbestimmung in der Milch.* Vf. bespricht die neue, von GERBER ausgearbeitete Sal-Methode zur Fettbest. in der Milch und erklärt sie für eine der mafsgebendsten und richtigsten Milchfettbestimmungsmethoden. (Pharm. Zeitung **51**. 341. 14/4. Bregenz. Lab. der Chem. Fabrik von RICH. KENNGOTT.) WOY.

P. Buttenberg, *Zur Untersuchung der pasteurisierten Milch.* Für die Unters. der pasteurisierten Milch ist es wichtig, den Erhitzungsgrad einigermafsen genau zu ermitteln und festzustellen, ob event. nach der Pasteurisierung Veränderungen vorgegangen sind. Während Rohmilch beim Stehen bald sauer wird, ohne dadurch gesundheitsschädlich zu werden, vermehren sich in pasteurisierter Milch die nicht zerstörten peptonisierenden Bakterien sehr reichlich u. scheiden giftige Stoffwechselprodd. aus. Um nun feststellen zu können, wie alt pasteurisierte Milch war, wurde frische sowohl wie alte Milch verschieden lange erhitzt und sodann unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt; mit dieser Milch wurden eine Reihe Proben angestellt:

Die Guajakprobe (blauer Ring beim Überschichten von Milch mit Guajaktinktur) tritt bei roher, sowie auch saurer und nicht über 70° erhitzter Milch mehr oder minder rasch ein, fällt aber schmutziggrau bei höher erhitzter aus. Die SCHARDINGERsche Rk., Entfärbung von Methylenblau-Formalinlsg. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 1113; C. **1903**. I. 96) erfolgt nur bei roher u. schwach erhitzter Milch, und zwar um so langsamer, je länger und höher die Milch erhitzt war. Die NEISSER und WECHSBERGsche Rk., welche sich auf die rasche oder langsame Entfärbung einer verdünnten Methylenblaulsg. durch die mehr oder minder zahlreich in der Milch vorhandenen Bakterien gründet, tritt bei roher Milch sehr bald (1 bis 2 Stdn.), etwas langsamer bei alter pasteurisierter Milch ein, erfolgt aber wesentlich langsamer bei frisch pasteurisierter Milch mit der Höhe der stattgehabten Erhitzung. — Die Keimzahl der frisch pasteurisierten Milch ist sehr niedrig, wächst jedoch sehr rasch beim Aufbewahren in der Wärme.

Die Gärprobe bei 37° in der Ausführung nach BONNEMA (Chem.-Ztg. **29**. 182; C. **1905**. I. 964) gestattet, pasteurisierte Milch in 4 Gruppen zu teilen: Rohe

und niedrig erhitzte Milch gerinnt unter Milchäuregärung ohne Gasbildung. Auf 75—90° erhitzte Milch gibt Buttersäuregärung und starke Gasentw. Wurde die Milch 15—30 Minuten auf 70° gehalten, so entsteht eine Übergangsform zwischen den vorigen. Bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 95° geben nach längerem Bebrüten die nicht abgetöteten peptonisierenden Bakterien fäulnisartige Zerss. Bei gleichzeitiger Anwendung dieser verschiedenen Prüfungsarten kann man leicht, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, den Erhitzungsgrad ermitteln und entscheiden, ob eine durch längere oder unzweckmäfsige Aufbewahrung veränderte Milch in Frage kommt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 377—85. 1/4. Hamburg. Hyg. Inst.) DITTRICH.

Paul Adam, *Über die mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte Milch.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 247—50. 20/3. — C. **1906**. I. 1375.) DÜSTERBEHN.

F. Reifs, *Über eine mechanische Verfälschung der Kaffeesahne.* Im Anschlufs an eine frühere Mitteilung über Rahmenverdickungsmittel (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 605—7; C. **1905**. I. 112) berichtet Vf., dafs neuerdings in Berlin Kaffeesahne in den Handel kommt, welche eine ganz erhebliche Adhäsions- und starke Weifskraft in bezug auf schwarzen Kaffee besitzt, ohne dafs ihr Fettgehalt ein allzu hoher wäre. In derartiger Sahne befinden sich, wie sich mikroskopisch nachweisen läfst, die Fettkügelchen in äufserst feiner Verteilung; offenbar ist dies durch eine nach dem Entrahmen erfolgte Zerkleinerung derselben erreicht. Ein derartiges Verf. ist die Homogenisierung nach GAULIN, welche eigentlich nur den Zweck hat, die Milch am Aufrahmen zu verhindern, aber auch Milch, bezw. Rahm vollwertiger erscheinen läfst. Eine solche Sahne ist natürlich mit Vorsicht zu betrachten und genau zu prüfen, ob sie allen Anforderungen an Fettgehalt etc. entspricht. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 391—92. 1/4. Berlin.) DITTRICH.

Pierre Balavoine, *Nachweis fremder Öle im Nufsöl.* BELLIER (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 52; C. **1905**. I. 965) empfiehlt, zum Nachweis fremder Öle 1 ccm des zu prüfenden Öles mit 5 ccm alkoh. KOH-Lsg. (16 g in 100 ccm 92%ig. A.) bis zur Lsg. des Öles zu erwärmen, dann etwa $^1/_2$ Stde. im Wasserbade die Probe verschlossen zu halten, genau mit einer 25%ig. Essigsäurelsg. zu neutralisieren, darauf in W. von 25° zu stellen und alsdann bei 17—19° zu schütteln, wobei Nufsöl erst nach längerer Zeit einen Nd. fester Fettsäuren gibt, während alle anderen Öle sofort, Mohnöl nach einigen Minuten einen weit reichlicheren Nd. bilden. Diese Reaktion beruht auf der geringen Löslichkeit der Fettsäuren in 70%ig. A. bei Ggw. von Kaliumacetat. Bei einer Nachprüfung dieser Rk. fand Vf. die Annahmen von BELLIER bestätigt. Nach Verss. mit Zusätzen von *Oliven-, Sesam, Cotton, Erdnufs* und *Mohnöl* zu Nufsöl ergab sich, dafs letzteres unter den angegebenen Versuchsbedingungen 18—29 Min. bis zur B. eines Nd. brauchte, während bei Ggw. der genannten Öle ein solcher alsbald, bezw. in weit kürzerer Zeit eintrat. Von Mohnöl lassen sich nur Zusätze von 20% aufwärts, von den anderen Ölen bereits 5—10% im Nufsöl erkennen. Jedenfalls wird man stets einen Blankovers. mit reinem Nufsöl vornehmen müssen, da ranzige Öle im allgemeinen weit schneller einen Nd. zu geben scheinen. Auch empfiehlt sich, die B. des Nd. durch häufiges Schütteln zu befördern. (Schweiz. Wchschr. f. Chemie u. Pharm. **44**. 224—26. 14/4. Genf. Kantonal. Lab.) ROTH-Breslau.

Eugen Schmidt, *Zur Unterscheidung von Gärungsessig und Essigessenz.* Die früher gebräuchliche Erkennung von Gärungsessig — Nachweis von nicht entfernten Harzprodd. — versagt infolge der durch die Fortschritte der Technik

erfolgten gründlicheren Reinigung. Vf. gründet seine Unterscheidungsmethode auf den chemischen Nachweis der im natürlichen Essig durch die Lebenstätigkeit der Essigbakterien gebildeten und daher in Essenzen etc. nicht vorhandenen Stoffwechselprodd. Mit NaOH alkalisch gemachter Essig wird mit Amylalkohol ausgeschüttelt (W. Kraszewski). Nach Verdampfen des letzteren wird der Rückstand mit W. verd., mit H_2SO_4 angesäuert und Jod-Jodkalium-Lsg. zugesetzt. Bleibt die Mischung unverändert, so liegt Essig aus Essenz vor; entsteht dagegen eine Trübung oder gar ein Nd., so hat man es mit Gärungsessig zu tun; offenbar enthält Gärungsessig Prodd., welche, ähnlich wie manche Alkaloide u. Ptomaine, mit Jod Trübungen oder Ndd. geben. — Zur Prüfung auf sehr geringe Mengen Gärungsessig (E. Schmidt) destilliert man 100 ccm auf dem Wasser- oder Sandbade ab und behandelt den Rückstand weiter wie oben. Bei Mischungen läfst sich dann aus der auftretenden Trübung oder Fällung die ungefähre Zus. ermitteln. Zum Beweise, dafs es wirklich die Stoffwechselprodd. der Essigbakterien seien, welche diese Rkk. hervorbringen, impfte Vf. 7%ig. A. und eiweifsfreie Nährböden mit Kulturen von Bakterium aceti und B. Kützingianum. Nach einer Woche waren dieselben sauer geworden und gaben die gleichen Trübungen mit Jod wie Gärungsessig, auch wenn sie durch Chamberlandfilter filtriert waren.

Zum Schlufs stellt Vf. an mehreren Proben Essig die Resultate der früheren Methoden denen der seinigen gegenüber und zeigt, dafs die letztere wesentlich empfindlicher ist. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 386—91. 1/4. Lodz. Chem.-bakteriolog. Lab. von S. Serkowski.) Dittrich.

Ed. **Graefe**, *Zur Unterscheidung des Braunkohlenteerpeches von anderen Pechen.* Vf. bespricht die Gewinnung der Braunkohlenteerpeche und die Mittel zu ihrer Unterscheidung von anderen Pechen. Best. des S-Gehalts und der Hüblschen Jodzahl geben keine entscheidenden Merkmale. Dagegen ist der Nachweis von Phenolen von Bedeutung. 0,2—0,5 g Asphalt werden gepulvert, mit 5—10 ccm n. Natronlauge kurz aufgekocht u. die Lsg. abfiltriert. Inzwischen löst man einige Tropfen Anilin in 1 ccm HCl u. 10 ccm W., setzt etwas Natriumnitritlsg. in der Kälte zu und fügt von dieser Lsg. einige Tropfen zu der alkal. Fl., in der der Asphalt gekocht wird. Sind wenig Phenole vorhanden, so färbt sich die Fl. rot bis rotbraun, bei Anwesenheit gröfserer Mengen entsteht sogar ein Nd. Ist die Fl. phenolfrei, so färbt sie sich nur gelb. Der in die Augen fallende Unterschied zwischen den Färbungen, bezw. Fällungen, die von Ölresiduumpech einerseits und Säureharzpech andererseits erhalten werden, ermöglicht zugleich, zu entscheiden, welchen Ursprungs das zu untersuchende Braunkohlenpech war. Eine gleiche oder wenigstens ähnliche Rk. wie die Braunkohlenteerasphalte geben nur die Holzpeche, während bei den anderen nur gelbe Färbungen oder schwache gelbe Ndd. zu konstatieren waren. Holzpeche sind aber aufser durch den aromatisch-kräftigen Geruch auch dadurch zu erkennen, dafs sie bei der Dest. Essigsäure liefern. (Chem.-Ztg. **30**. 298—99. 4/4. Webau.) Woy.

A. J. J. **Vandevelde**, *Über die Bestimmung der Giftigkeit chemischer Verbindungen durch die Bluthämolyse.* In Fortführung seiner Verss. (Chem.-Ztg. **29**. 975; C. **1905**. II. 1135) hat Vf. eine weitere Reihe chemischer Körper auf ihre Giftigkeit durch Bluthämolyse untersucht und folgendes gefunden: Die Äthrole bieten keine höhere Toxizität als die gewöhnlichen äth. Öle; das Heptin, C_7H_{12}, ist 82-mal giftiger als Äthylalkohol. Die Toxizität erhöht sich mit der Anzahl Kohlenstoffatome in den Reihen der Alkohole, Aldehyde, Ketone und Ester; dagegen ist die Giftigkeit stärker bei Ameisensäure, Essigsäure u. Propionsäure als bei der Buttersäure, in der Weise, dafs die Kurve bei Buttersäure den Gipfelpunkt erreicht; bei

den SS. mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen treten die Gesetzmäfsigkeiten der Alkohole wieder auf. Bei den Estern findet man eine gleiche Giftigkeit für Ameisensäureisopropylester u. Propionsäuremethylester; dagegen ist für das dritte Isomere von C_4, den Essigsäureäthylester, die Toxizität geringer. Dasselbe wird für die drei Isomeren von C_6 gefunden; der Essigsäurebutylester u. Isobutylsäureäthylester bieten nahezu dieselben Werte dar; dagegen ist Propionsäureisopropylester, welcher in den 2 Teilen der Molekel 3 Atome C besitzt, weniger giftig. (Chem.-Ztg. **30**. 296—97. 4/4. Gent.) Woy.

Hugo Meier, *Über eine Verbesserung des Mettschen Verfahrens zur Bestimmung der verdauenden Kraft von Flüssigkeiten.* Vf. gibt die Bedingungen an, unter denen sich das Mettsche Verf. zu einem sehr praktische und befriedigende Resultate ergebenden gestalten läfst. Einmal müssen die Röhrchen gleichmäfsig mit Eiweifs gefüllt sein, es dürfen ferner keine Luftblasen, die sich bei zu starkem Erhitzen der Röhrchen bilden, in der erstarrten Eiweifssäule bestehen; dann mufs das Röhrchen glatt abgeschnitten sein, es darf an der Schnittfläche weder Eiweifs heraushängen, noch fehlen. Schliefslich mufs das Messen sehr sorgfältig ausgeführt werden, u. zwar darf nur das in der Fl. sich oben befindende Ende des Röhrchens gemessen, oder das Röhrchen mufs in der Fl. horizontal gelagert werden. Wie man diese Bedingungen beim Vers. erfüllen kann, wird in der Arbeit geschildert. Zum Abmessen der verdauten Eiweifssäule dient eine Mefsbank, die eine unter der Lupe befindliche, mitvergröfserte Skala besitzt. Der Mefsapp. mit den dazu gehörigen Utensilien wird von der Firma Alb. Dettloff, Berlin, Luisenstr. 39, hergestellt. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 347—49. 19/3. Berlin. Exper.-biolog. Abt. pathol. Inst.) Proskauer.

Technische Chemie.

H. Pellet, *Über einen neuen Zuckerverlust in der Zuckerfabrikationsarbeit.* Nach kurzer Aufzählung der verschiedenen Ursachen für Zuckerverluste bespricht Vortragender die von H. und L. Pellet schon früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**. 993; C. **1905**. II. 362) erwähnte Verlustquelle: das Mitreifsen von Zucker durch die Dämpfe. Neuere Verss. haben gezeigt, dafs Ggw. von Zucker in den kondensierten Dämpfen der erhitzten Zuckersäfte stets nachzuweisen war; zuweilen trat nur schwache Rk. mit α-Naphtol ein, zuweilen aber wurden in 100 ccm 0,26—0,51 g Zucker gefunden. Da während der ganzen Verarbeitung der Säfte starke Verdampfung stattfindet, ist der hierdurch verursachte Verlust jedenfalls nicht zu vernachlässigen. Über die Gröfse des Verlustes sollen weitere Unterss. Aufklärung verschaffen. Wahrscheinlich wird der Zucker in Form von schwer kondensierbaren Bläschen mitgerissen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 991—94. Vortrag, geh. auf dem Kongrefs f. Zuckerfabr. u. Brennerei zu Lüttich. 7/7. 1905.) Mach.

A. Gallet, *Über die zwischen der Reinheit, dem Salzquotient und dem organischen Verhältnis bestehenden Beziehungen.* Vgl. L. Pellet (S. 1381). Vf. macht auf einen für die Ergebnisse belanglosen Irrtum aufmerksam, der sich in die genannte Arbeit eingeschlichen hat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1014. März.) Mach.

Wilhelm Connstein, *Bemerkung zur fermentativen Fettspaltung.* Schilderung der technischen Vorzüge des Verf., der Vorteile der Fettsäureverseifung gegenüber der Neutralfettverseifung, der Frage der Beschaffung des Ricinussamens, der Qualität

der erhaltenen Seife u. der Beschaffenheit des „fermentativen“ Glycerins. (Seifensiederzeitung **33**. 198—200. 21/3.) BLOCH.

Hans Schneider, *Neue Desinfektionsmittel aus Naphtolen.* Es gelingt, die Naphtole durch die Carbonate der fixen Alkalien in Lsgg. zu bringen, welche die ersteren in freiem Zustande, physikalisch gel., und nicht an Alkali gebunden, enthalten. Aus diesem Grunde sind derart hergestellte Desinfektionslsgg. den Naphtolalkalisalzen an Desinfektionskraft erheblich überlegen. Trockene Mischungen aus Naphtol und wasserfreier Soda halten sich unbegrenzt lange; als wirksamste Mischungsverhältnisse haben sich gleiche Teile von Naphtolen und Soda ergeben. Es gelingt aber selbst dadurch nur, das Naphtol bis zu ca. 1% in Lsg. zu bringen, auch mufs zur Auflsg. w. W. verwendet werden. Steigert man in den Mischungen den Sodagehalt, so wird die Löslichkeit der Naphtole allerdings weiter verbessert, die Desinfektionskraft des gel. Naphtols dagegen herabgesetzt. Für die Praxis kommt für derartige Desinfektionsmittel nur β-Naphtol in Frage, weil es von den beiden Naphtolen das billigere und auch beständigere ist. Die Lsgg. des β-Naphtols in Sodalsgg. zeigen gegenüber vegetativen Formen des Milzbrands mitunter mehr als die doppelte Desinfektionskraft des Lysols. Staphylokokken und Typhusbacillen werden durch $^1/_2$%ig. und 1%ig. β-Naphtollösungen innerhalb sehr kurzer Zeit getötet. α-Naphtol gab ähnliche Resultate wie β-Naphtol. (Z. f. Hyg. **52**. 534—38. 3/4. Berlin. Chem. Abt. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

P. Gelmo u. **W. Suida**, *Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern. II. Mitteilung.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **26**. 855; C. **1905**. II. 719.) In der ersten Mitteilung hatten die Vff. die Resultate der direkten k. Titration der basischen u. sauren Eigenschaften der *Wolle* in einer Tabelle wiedergegeben; dort war das Verhältnis der aufgenommenen Äquivalente $NH_3 : HCl : {}^1/_2 H_2SO_4 = 1 : 2 : 2{,}4$ angegeben; wie die Vff. jetzt mitteilen, liegt hier ein Druckfehler vor; das Verhältnis ist vielmehr 1 : 20 : 24. Die Schafwolle wird hierdurch als ein noch viel basischerer Körper charakterisiert. — Neuerdings haben die Vff. nun den Einfluſs von sd. W., verd. HCl, verd. NH_3 und verd. Sodalsg. auf den basischen u. sauren Titer der Wolle ermittelt. Es ergab sich, daſs gleich in der ersten Stunde der Behandlung der Wolle mit neutralen, sauren oder basischen Mitteln eine sehr hohe Steigerung der sauren Eigenschaften eintritt. Bei längerer Behandlung der Wolle tritt eine langsame weitere Zunahme der sauren Eigenschaften ein (aufser bei Behandlung mit Na_2CO_3). Schon durch W. allein werden merkliche Mengen der Wollsubstanz gel. Merkwürdigerweise besitzt aber auch nach längerem Kochen mit W. die zurückgebliebene Wolle noch etwa dieselbe Basizität wie zuvor, nur die Acidität ist erhöht. Ähnlich verhält sich die mit HCl und die mit NH_3 behandelte Wolle. Dagegen wird bei der Einw. von Na_2CO_3 nur in der ersten Zeit das Verhältnis der sauren und basischen Eigenschaften der Wolle zueinander verändert. Zur Erklärung nehmen Vff. an, daſs bei der Hydratation der Wolle mit Na_2CO_3 die Spaltungsstücke gel. werden, so daſs in der rückständigen Wolle das Verhältnis von Basizität zu Acidität nicht gestört erscheint, daſs hingegen bei der Hydratation mit W., HCl oder NH_3 entweder bei fortgesetztem Kochen nur basische, in Lsg. gehende Bestandteile der Wolle abgespalten werden, somit der zurückbleibende Teil relativ saurer wird, oder (was wahrscheinlicher ist) daſs hier überhaupt nicht die Hydratisierung von laktim-, bezw. laktamartigen Gruppen, sondern eine Auflösung laktonartiger Bindungen erfolgt.

Die mit W., NH_3, Na_2CO_3 oder HCl behandelte Wolle gibt sowohl die Rk. mit Diazobenzolsulfonsäure, als auch die MILLONsche Rk. viel stärker als nicht behandelte Wolle. Da beide Rkk. auf dem Vorhandensein von Phenolhydroxylen

beruhen, so liefse sich dieser Befund ebenfalls durch die Annahme der Auflösung laktonartiger Bindungen (zwischen Carboxyl und Phenolhydroxyl) erklären.

Beim Färben der verschieden behandelten Wollproben in neutraler Lsg. von Kristallviolett und von Kristallponceau ergab sich zunächst die volle Gleichwertigkeit der Färbungen der unbehandelten Wolle mit jenen der mit W., NH_3 oder Na_2CO_3 behandelten Wolle. Nur war die Seifenechtheit der mit Kristallviolett gefärbten Proben im Vergleich zur ursprünglichen Wolle geringer. Auf der mit HCl behandelten Wolle war die Färbung mit Kristallviolett nur mittelmäfsig und sowohl diese wie die Ponceaufärbung nicht seifenecht.

Bei der Behandlung der Wolle mit A. und H_2SO_4 in der früher angegebenen Weise behält die Wolle, wie die Vff. jetzt festgestellt haben, S. so energisch zurück, dafs sie durch Waschen mit k. W. nicht mehr entfernt werden kann; durch kohlensaures Ammonium kann die S. indessen wieder vollständig aus der Faser entfernt werden. Man kann also von einer einfachen Salzbildung, der B. schwefelsaurer Wolle, sprechen. (Monatshefte f. Chemie **27**. 225—35. 18/4. [1/2.*].)

PRAGER.

E. Grandmougin, *Zur Erzeugung brauner Töne auf der Faser durch Oxydation organischer Basen.* Ersetzt man das Anilin bei dem Ferrocyananilinschwarzverf. von PRUD'HOMME durch *p-Aminophenol*, so läfst sich nach den Beobachtungen des Vfs. ein tiefes Braun herstellen, das sich weifs und bunt ätzen läfst; die Seifenechtheit läfst etwas zu wünschen übrig. Die Diamine, von denen viele bei der Oxydation auf der Faser ein Braun liefern, lassen sich zu dem Verf. nicht anwenden, da sie mit Prussiat ausfallen; die Monoacylderivate der Diamine verhalten sich indessen wie Anilin und können daher als Prussiatklotzfarbe dienen; Acetyl-m-phenylendiamin gibt z. B. oxydiert ein Bisterbraun, Acetyl-p-phenylendiamin ein Olivebraun; doch ist das Resultat in vielen Fällen schwankend, im Gegensatz zum Anilinschwarz, dessen Ausfall immer gleich ist. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 141 bis 142. 15/4. Zürich. Polytechnikum. Chem.-techn. Lab.) PRAGER.

Ed. Graefe, *Zur Kenntnis des Schwelgases.* Vf. bespricht zunächst die Best. der Bestandteile des Schwelgases (dampfförmige KW-Stoffe, CO_2, H_2S, ungesättigte KW-stoffe, O, CO, H, CH_4, N), besonders die des H_2S durch Titration mit Jod u. die des H. Bei letzterer liefert die Best. mit Palladiummohr höhere Werte als die Verbrennung von $H + CH_4$ in der Explosionspipette, was sich durch den Gehalt des Schwelgases an Methanhomologen erklärt. — Durch Extraktion einer Schwelkohle u. trockene Dest. der ursprünglichen Kohle, des Extraktes u. des erschöpften Materiales sucht Vf. zu ermitteln, inwiefern die verschiedenen Bestandteile an der Gasbildung beteiligt sind. Es ergab sich, dafs CO_2 und H hauptsächlich von der eigentlichen Kohlensubstanz geliefert werden, während CO und Methanhomologen gröfstenteils durch Dest. des Bitumens entstehen. Letztere sind jedoch nicht primäre Spaltungsprodd., sondern entstehen erst durch Zers. der Destillationsprodd. an den h. Gefäfswänden. Es wird also im Grofsen bei sehr heifsem Ofengang oder bei längerem Verweilen der Teerdämpfe im Ofeninnern eine Verringerung der Teerausbeute unter Verbesserung der Qualität des Schwelgases auftreten, so dafs die Best. der Methanhomologen ein Bild über die mehr oder weniger günstige Wirkungsweise eines Schwelofens liefert. Der S-Gehalt der Schwelereiprodd. ist nicht ausschliefslich durch Markasitvorkommen bedingt, da sowohl das extrahierte Bitumen, wie die eigentliche Kohlensubstanz S-haltig ist.

Das Schwelgas wird bis jetzt vor allem zur Heizung der Schwelöfen, ferner für motorische Zwecke verwendet. KREY schlug vor, den CO-Gehalt durch Überführung in Ameisensäure zu verwerten, ERDMANN, den H_2S mit Kreosot-Natron zu Phenol und NaSH umzusetzen. Die Zers. des Phenolats kann auch mit CO_2 ge-

schehen, die man aus dem Schwelgas durch Absorption mit einfach entwässertem Na_2CO_3 erhält: $Na_2CO_3 \cdot H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3$. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ absorbiert CO_2 nur unvollkommen, wasserfreies Salz überhaupt nicht. Die dampfförmigen KW-stoffe könnten nach KREY durch Absorption mit Lösungsmitteln (Paraffinöl), nach COLEMANN durch Kompression gewonnen werden. Vf. versuchte dies durch starke Abkühlung und erhielt 3,18 % Kondensat mit 0,44 % S und $D^{17,5}$. 0,736, wahrscheinlich aus Bzl., Hexan, Pentan etc. bestehend. (J. f. Gasbel. **49**. 215—19. 10/3.; nach Braunkohle **1905**. 381. Webau.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 169644 vom 10/9. 1904. [5/4. 1906].

Eugen Moll, Linden vor Hannover, *Vorrichtung zum Eindampfen von Sole bei gleichzeitiger Gewinnung hochgespannten Dampfes.* Diese Vorrichtung zum Eindampfen von Sole bei gleichzeitiger Gewinnung hochgespannten Dampfes besteht aus einem Erhitzer zum Vorwärmen der Sole u. dem höher als dieser u. von ihm vollständig getrennt liegenden eigentlichen Verdampfer, in welchen die Sole ununterbrochen übertritt. Dabei steht der Verdampfer mit dem Erhitzer lediglich durch eine dem Übertritt der Sole in den Verdampfer dienende Leitung in Verbindung, welche mit einem Drosselungsorgan versehen ist, um einerseits den Rückfluſs von Sole aus dem Verdampfer in den Erhitzer und dadurch die Ausscheidung von Salz in diesem zu verhindern und andererseits den Zu- und Abfluſs von Sole ohne Anwendung von Wasserstandsgläsern oder anderer Sicherheitsvorrichtungen zu regeln. Die Verdampfung in einer solchen Einrichtung wird in der Weise praktisch ausgeübt, daſs in den direkt befeuerten Erhitzer Sole gepumpt wird, bis er ganz gefüllt ist. Das darüber befindliche Drosselungs- oder Rückschlagsventil wird nun so eingestellt, daſs der Ausfluſs gedrosselt ist. Die Anbringung dieses Ventils hat weiter den Vorteil, daſs jederzeit ohne Wasserstandsvorrichtungen genau festgestellt werden kann, ob der Zufluſs von Sole zum Vorwärmer der gleiche bleibt, denn sobald die den Zufluſs bewirkende Druckpumpe nicht mehr soviel Sole pumpt als notwendig, geht der vom Manometer angezeigte Druck zurück oder steigt im entgegengesetzten Falle. Das Ventil kontrolliert aber ebenso sicher auch den Abfluſs. Hört er durch Verstopfen auf, oder wird er aus demselben Grunde kleiner, so ist dies sofort am Druck im Kessel zu sehen. Das Ventil gewährleistet mit Sicherheit auch weiterhin aus demselben Grunde, daſs der Vorwärmer bei einiger Aufmerksamkeit seitens des Kesselwärters stets mit Sole voll angefüllt ist. Der unzuverlässige Wasserstandsanzeiger kann somit in Wegfall kommen.

Manometer sind auch bei Salzlsgg. mit Sicherheit arbeitsfähig zu erhalten, da man das zum Manometer führende Rohr vollständig umkleiden kann, so daſs sich die Sole darin nicht abkühlt und Salz ausscheidet. In dem Verdampfer tritt eine sehr rasche Dampfentw. ein, die Dampf von höherer Spannung, 4 Atmosphären oder noch mehr ergibt, welcher mit Vorteil zu anderen Zwecken, vorzugsweise zur Beheizung von Röhrenpfannen zum Versieden von Sole verwendbar ist.

Kl. 12q. Nr. 169787 vom 8/10. 1903. [2/4. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkylestern.* Die nach den Patenten 169746 und 169819 erhältlichen

Aminoalkohole ergeben, wie schon im Patent 169746 (vgl. S. 1584—86) angegeben, beim Acidylieren Verbindungen, die durch örtlich anästhesierende Eigenschaften ausgezeichnet sind. Die Darst. der acidylierten Derivate (Ester) geschieht nach den üblichen Methoden: 1. Indem man die gemäfs den Patenten 166746 u. 169819 erhältlichen Aminoalkohole mit einem Säurechlorid behandelt (vgl. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **73**. 493; SCHOTTEN-BAUMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2445; **19**. 3219), a) in Ggw. von Pyridin (EINHORN, LIEBIGs Ann. **301**. 7), b) in einfacher Weise, indem man das betreffende Säurechlorid in äther. oder benzolischer Lsg. mit dem Aminoalkohol vermischt. 2. Indem man die Base in benzolischer Lsg. mit Benzoesäureanhydrid behandelt (WILLSTÄTTER). Die Patentschrift beschreibt die Darst. einer Reihe Benzoylderivate und deren Chlorhydrate, (*Dimethylaminotrimethylbenzoylcarbinol*, $(CH_3)_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot C_6H_5$, *Dimethylaminodimethylphenylbenzoylcarbinol*, *Dimethylaminodimethyläthylbenzoylcarbinol*, *Dimethylaminodimethylpropylbenzoylcarbinol*, *Dimethylaminodimethylisoamylbenzoylcarbinol*, *Dimethylaminomethyldiäthylbenzoylcarbinol*, *Dimethylaminodimethylbenzylbenzoylcarbinol*), die bereits bei Pat. 169746 erwähnt sind und die folgenden Cinnamyl-, Isovaleryl- und Acetylderivate:

Dimethylaminotrimethylcinnamylcarbinolchlorhydrat, $HCl,(CH_3)_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus *Cinnamylchlorhydrat* u. *Dimethylaminotrimethylcarbinol*, aus A. grofse Täfelchen, F. 208°, zl. in w. absol. A., weniger l. in k. A.; l. in Aceton. — *Dimethylaminodimethyläthylcinnamylchlorhydrat*, aus Ä.-A. glänzende Blättchen, F. 203°, zll. in absol. A., sll. in W.; besitzt einen sehr bitteren Geschmack und stark anästhesierende Wrkg. — *Dimethylaminodimethylisobutylcinnamylcarbinolchlorhydrat*, aus Ä.-A., grofse Blättchen, F. 185°, ll. in A. und in Aceton. — *Dimethylaminodimethylisoamylcinnamylcarbinolchlorhydrat*, aus Aceton + wasserfreiem Ä. schöne prismatische Nadeln, F. 104°. — *Dimethylaminodimethylbenzylcinnamylcarbinolchlorhydrat*, kleine leichte Blättchen, sll. in A. und in Aceton, F. 150°. — *Dimethylaminotrimethylisovalerylcarbinolchlorhydrat*, $HCl,(CH_3)_2 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus dem entsprechenden Carbinol u. *Isovalerylchlorid*, grofse Blättchen, die sich fettig anfühlen, von bitterem und frischem Geschmack und schwachem Geruch, löst sich sehr gut in den meisten Lösungsmitteln, aufser in Bzn. und in Ä. — *Dimethylaminodimethyläthylisovalerylcarbinolchlorhydrat*, grofse, sich fettig anfühlende Blättchen von frischem Geschmack, leicht anästhesierend, erweichen bei 120° und schmilzt bei 203°. — *Dimethylaminodimethylphenylisovalerylcarbinolchlorhydrat*, $HCl,C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, feine Nadeln, l. in fast allen Lösungsmitteln, aus Ä.-A. feine, glänzende Nadeln, von schwachem Geruch, F. 180°. — *Diäthylcarbaminsäureester des Dimethylaminodimethyläthylcarbinolchlorhydrats*, $HCl,C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot N(C_2H_5)_2$, aus *Diäthylcarbaminsäurechlorid*, $Cl \cdot OC \cdot N(C_2H_5)_2$ und *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol* durch Erhitzen im Wasserbade; die Base siedet bei 135—140° und 41 mm Druck; das aus ihr durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure erhaltene Chlorhydrat bildet, aus A. und wasserfreiem Ä. umkristallisiert, glänzende Nadeln oder Blättchen, l. in den neuesten Lösungsmitteln; F. 144° unter Zers. — *Dimethylaminodimethyläthylacetylcarbinol*, $C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot CH_2—N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C : O \cdot CH_3$, aus dem entsprechenden Carbinol u. *Essigsäureanhydrid*; der freie Ester, Kp_{33}. 80—85°, riecht schwach nach Essigsäure und färbt sich unter gleichzeitiger Zers. schnell an der Luft. — *Dimethylaminodimethyläthylisovalerylcarbinol* besitzt starken Heringsgeruch, wasserhell, Kp_{33}. 128°.

Bibliographie.

Bauer, H., Geschichte der Chemie. Teil 1: Von den ältesten Zeiten bis zur Verbrennungstheorie von Lavoisier. Leipzig 1905. 12. 94 SS. Leinenband. Mark 0,80.

Baeyer, A. v., Gesammelte Werke: Herausgegeben zur Feier des 70. Geburtstages des Autors von seinen Schülern und Freunden. 2 Bände. Braunschweig 1905. gr. 8. 1122 und 1194 SS. mit 1 Bildnis und Figuren. Mark 16.

Bergeat, A., Die Erzlagerstätten. Unter Zugrundelegung der von A. W. Stelzner hinterlassenen Vorlesungsmanuskripte u. Aufzeichnungen bearbeitet. 2. Hälfte Abteilung I. Leipzig 1905. Lex. 8. SS. 471—812 mit 2 Tafeln und 65 Abbildungen. Mark 12.

1. Hälfte. 1904. mit 1 Karte und 100 Abbildungen. Mark 12,50.

Bernthsen, A., Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie. 9. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit **E. Mohr**. Braunschweig 1906. 8. XXI und 637 SS. Mark 11.

Candy, H. C. H., Introduction to Chemical Analysis. London 1905. 8. 126 pg. cloth. Mark 3,70.

Doyer van Cleff, G., Handleiding bij het qualitatief scheikundig Onderzoek. I: Onderzoek van Zouten. 6. druk. Utrecht 1905. 8. VIII und 69 pg. mit 1 Tabelle. Mark 1,50.

Ducros, F., Contribution à l'étude des constantes physiques du Lait. Montpellier 1905. gr. in-8. 59 pg. Mark 3.

Findlay, A., Physical Chemistry and its Applications in Medical and Biological Science. London 1905. 8. 68 pg. cloth. Mark 2,20.

Fränkel, S., Die Arzneimittelsynthese auf Grundlage der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau u. Wirkung. 2., umgearbeitete Auflage. Berlin 1906. 8. XX und 761 SS. Leinenband. Mark 16.

Gaillard, G., Recherches sur le temps que la précipitation met à apparaître dans les solutions d'Hyposulfite. Paris 1905. 8. 78 pg. av. figures. Mark 3.

Girard, A. L., Les Boissons. Vins, bière, vinaigre, alcools, liqueurs. Paris 1905. 12. av. figures. cart. Mark 1,50.

Graetz, L., Die Elektrizität und ihre Anwendungen. 12. Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. XVI und 659 SS. mit 595 Figuren. Mark 7.

— Kurzer Abriſs der Elektrizität. 4., vermehrte Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. VIII und 194 SS. mit 167 Figuren. Leinenband. Mark 3.

Halphen, G., La pratique des Essais commerciaux et industriels. 2. édition, revue et augmentée par **V. Arnould**. Volume II: Matières minérales. Paris 1905. 12. 363 pg. av. 50 figures. cart. Mark 4,50.

Vol. I (Matières organiques). 1904. 358 pg. av. 103 fig. cart. Mark 4,50.

Hofmeister, F., Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner. 2., vervollständigte Auflage. Braunschweig 1906. 8. VIII u. 136 SS. Mark 3,50.

Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 4., vermehrte und verbesserte Auflage. (2 Bände.) Band I: Qualitative Analyse. Wien 1905. 8. mit 1 Spektraltafel und 14 Figuren. Mark 8.

Wells, H. L., Textbook of Chemical Arithmetic. New-York 1905. 8. VII and 169 pg. cloth. Mark 6.

Schluſs der Redaktion: den 7. Mai 1906.