

Apparate.

Georges Claude u. René J. Lévy, Über die Herstellung äußerster Vakua mit Hilfe von flüssiger Luft. Die Vf. beschreiben einen App., der die Herst. der höchsten Vakua gestattet. Sein Prinzip beruht auf der Entdeckung DEWARs von der Absorptionsfähigkeit stark gekühlter *Holzkohle*. 2 Rezipienten mit Holzkohle genügen, bis zum höchsten realisierbaren Vakuum zu kommen. Die Nähe der fl. Luft kühlt das Hg der Pumpe so weit ab, daß sein Dampfdruck nicht störend in Betracht kommt. (C. r. d. l'Acad. des science 142. 876—77. [9/4.*]) SACKUR.

J. Bronn, Zur Anwendung lose geschichteter kleinstückiger Leiter für elektrische Heizwiderstände. (Vgl. S. 301.) Der Vf. beschreibt Verss., die angestellt wurden, um einen Überblick über die beim Stromdurchgang durch kohlenstoffreiche Widerstandsmassen sich abspielenden Vorgänge zu gewinnen. Die Folgerung des OHM'schen Gesetzes, daß der Widerstand von der Gestalt des Querschnittes unabhängig ist, ist für *kleinstückige Kohle, Kryptol* nicht mehr ganz zutreffend. Die Resultate der Arbeit sind: Im Gegensatz zu ununterbrochenen Leitern weist der lose geschichtete Kohlenriegels eine eigentümliche Erscheinung der Anheizphase, vorübergehendes Sinken des Ohmwertes $\left[\text{Widerstandswertes } \frac{e}{i} \right]$, auf. Die Stärke der Anheizphase kann durch Verringerung der Spannung, durch langsames Einschalten, sowie durch Vergrößerung der freien „Ausdunstungsfläche“ wesentlich gemildert, dagegen durch Einführung von Gas oder Dampf entwickelnden Zusätzen erhöht werden. Bei Vorrichtungen, welche für höhere Temperaturen bestimmt sind, läßt sich die von Zeit zu Zeit vorzunehmende Ergänzung der Widerstandsmasse nicht vermeiden, es empfiehlt sich, eine möglichst einfach u. einheitlich zusammengesetzte *Widerstandsmasse* zu verwenden. (Elektrotechn. Zeitschr. 1906. Heft 9. 10 Seiten. Sep. v. Vf. Berlin-Wilmersdorf.) BLOCH.

A. Koepsel, Gleichmäßig veränderliche hohe Widerstände und Selbstinduktionen. Vf. verwendet drahtumspinnene Violin- und Cellosaiten, die einen außerordentlich hohen Widerstand haben und infolge der Elastizität der Darmsaiten einen sehr gleichmäßigen und sicheren Kontakt mit der darauf schleifenden Kontaktfeder geben. Die Übergangswiderstände sind sehr gering. Die Saiten werden kreisförmig angeordnet, bei größeren Widerständen mehrere nebeneinander mit zwei Schleifkontakten. Ein in Stufen von ca. 3 Ohm gleichmäßig veränderlicher Widerstand von 100000 Ohm läßt sich in einer Dose von ca. 15 cm Durchmesser u. 5 cm Höhe unterbringen. Da die Abkühlungsfläche groß ist, können die Widerstände ziemlich stark belastet werden. Die Drähte dürften auch als variable, hohe, eisenfreie Selbstinduktion Verwendung finden. (Zu beziehen von G. A. SCHULTZE, Fabrik technischer Meßinstrumente, Charlottenburg.) (Ber. Dtsch. physik. Ges. 4. 121—24. 15/4. [9/3.*]) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Nernst und H. v. Wartenberg, *Einige Bemerkungen zum Gebrauch des Wannerypyrometers.* (cf. S. 1146.) Die Vff. zeigen, daß der F. von Au, in Wannerngraden ausgedrückt, bei sorgfältiger Messung lange Zeit ganz konstant reproduzierbar ist. Eine Kontrolle der Konstanz des Glühlämpchens mittels einer Amylacetatlampe ist nur bei Instrumenten, die auf die rote Wasserstofflinie eingestellt sind, zuverlässig; sie kann umgangen werden, indem man den Heizstrom ganz konstant hält. Die Vff. arbeiten mit zwei Instrumenten alternierend und finden mit Hilfe einer an den Schmelzpunkt von Au angeschlossenen Temperatur von ca. 1300° eine und dieselbe höhere Temperatur mit dem einen Instrument zu 1693°, mit dem anderen zu 1695,5°. Die Vff. kontrollieren ihre Methode, die Schmelzpunkte zu bestimmen, indem sie die Temperatur in der Nähe des F. langsamer steigern u. das Pyrometer an das Thermoelement anschließen. Die Differenzen der direkten u. indirekten Methode betragen 1—2 Centigrad. (Ber. Dtsch. physik. Ges. 4. 146 bis 150. 15/4. [9/3.*] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Lehmann, *Die Gestaltungskraft fließender Kristalle.* (cf. S. 482 und 1076.) Vf. hat die fließenden Kristalle, die frei schwebend kristallähnliche Polyederformen annehmen, früher zu den festen Körpern gerechnet, trotzdem die Substanzen etwa die Konsistenz von Olivenöl besitzen. Es sind aber Fl., bei denen die Stofswrg. der bewegten Moleküle u. die Oberflächenspannung sich das Gleichgewicht halten. Da die Molekeln in manchen Richtungen leichter beweglich sind als in anderen, ist die Expansivkraft nicht nach allen Richtungen gleich, u. die resultierende Form ist daher nicht immer eine Kugel. Würde ein solcher fließender Kristall zu einer Kugel deformiert, so würde er, sich selbst überlassen, seine frühere Form annehmen. Die dies bewirkende Kraft möchte Vf. nicht „Elastizität“, wie bei festen Körpern, nennen, sondern „Gestaltungskraft“. (Ber. Dtsch. physik. Ges. 4. 142—45. 15/4. [31/3.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jules Amar, *Osmose von Gasen durch eine kolloidale Membran.* (cf. S. 1477.) Eine durch Trocknen für CO₂ undurchlässig gemachte Membran bleibt es nur, wenn der Überdruck des CO₂, 10 mm Petroleum nicht übersteigt. Bei höheren Drucken diffundieren jedoch wachsende Mengen des Gases hindurch. Die äußere Oberfläche der Membran ist durchlässiger als die innere; dieselbe Asymmetrie ist für die Diffusion von Fl. von MATTEUCCI nachgewiesen worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 872—74. [9/4.*]) SACKUR.

Heinrich Mache, *Über die Diffusion von Luft durch Wasser.* Die Luftbläschen, die sich aus k. W. beim Stehen in einem wärmeren Raum abscheiden, verschwinden wieder, weil die Luft durch das W. hindurchdiffundiert, da die Luft im Bläschen unter höherem Druck als Atmosphärendruck steht. Vf. behandelt den Vorgang mathematisch u. findet, daß aus dem Bläschen in gleichen Zeiten gleiche Gasmengen durch Diffusion austreten. Ist die D. des Gases im Bläschen, der Radius zur Zeit t , die Kapillarkonstante der Fl. und der Absorptionskoeffizient des Gases in der Fl. bekannt, so kann man aus den Beobachtungen des Radius den Diffusionskoeffizienten berechnen. Vf. erhält in der Tat konstante und korrekte Werte (1,7 ccm pro Tag bei einem Druckgefälle von 1 Atmosphäre pro cm). Das Verfahren ist gegen Verunreinigungen der Glaswand sehr empfindlich. (Physikalische Ztschr. 7. 316—18. 1/5. [13/3.] Wien. II. phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. v. Wartenberg, *Bestimmung hoher Temperaturen mit Hilfe chemischer Gleichgewichte und der beiden Wärmesätze*. Unsere Temperaturmessung beruht nur bis ca. 1100° auf dem Luftthermometer, weiterhin auf den Strahlungsgesetzen. Kennt man ein chemisches Gleichgewicht bei einer Temperatur genau und ebenso die Reaktionswärme q , sowie ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur, die sich aus den spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe ergibt, so geben die beiden Hauptsätze in der Formel $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$ ein Hilfsmittel zur Temperaturbest. an die Hand. Die Rk.: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ist zwischen 1400 und 2300° untersucht. Die tieferen Temperaturen wurden thermoelektrisch (Eichung mit dem F. von Au), die höheren mit dem Wannerpyrometer gemessen (cf. S. 1146). (NERNST und v. WARTENBERG, Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 35; C. 1905. II. 290, ferner cf. S. 1134.) Bei 2155° absol. beträgt die Dissociation 1,18%, bei 2257° absol. 1,77%, mittels eines Ir-Körpers nach der LÖWENSTEINschen Methode gemessen. Vf. stellt auf Grund dieser Messungen, unter Benutzung der spezifischen Wärmen, die HOLBORN gefunden hat (cf. S. 314), eine Formel auf, die als einzige Unbekannte T enthält. Die berechneten und beobachteten T stimmen bis auf eine maximale Differenz von 1,5% überein, wenn man von ca. 1400° absol. ausgeht. Bei 2000° macht 1° Temperaturerhöhung 0,5% Dissociation mehr aus, während beim Luftthermometer der Unterschied nur 0,05% wäre. Die Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Temperaturen liegen meist nach einer Seite, wahrscheinlich weil die von HOLBORN gefundenen Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen zu klein sind, LANGEN fand weit größere. Mit Werten, die zwischen denen beider Forscher liegen, erhält man eine gute Übereinstimmung. (Ber. Dtsch. physik. Ges. 4. 97—103. 30/3. [23/2.*] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Carl Arnold, *Bemerkung zu der Arbeit von F. Fischer und F. Braehmer: Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon etc.* (S. 1217.) Da die Bezeichnung „Tetrabase“ bereits von WURSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 921. 1525; 22. 1901. 1909; LOEW, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. Ref. 146) für das als Ozonreagens benutzte Tetramethyl-p-phenylendiamin angewandt worden ist, u. die Bezeichnungen „Tetrabase“ u. „Tetrapapier“ der Firma SCHUCHARDT geschützt sind, schlägt der Vf. vor, das von ihm und MENTZEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1324; C. 1902. I. 1149) als Ozonreagens benutzte und als solches „Tetrabase“ genannte Tetramethyldiaminodiphenylmethan in Zukunft mit „Tetramethylbase“ oder ARNOLDSches Reagens zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1528—29. 21/4. [26/3.])
SCHMIDT.

Erich Ladenburg und Erich Lehmann, *Über das Absorptionsspektrum des Ozons*. Durch Verdunstenlassen des fl. Ozons ins Vakuum erhält man sehr hochprozentiges, gasförmiges Ozon, das langsam dissociiert. Doch neigt das Gas zu Explosionen. Das Ozon wird nach GOLDSTEIN dargestellt durch die Einw. der Entladung eines Induktoriums unter Kühlung mit fl. Luft. Die Vf. stellen das Absorptionsspektrum des fl. und gasförmigen Ozons photographisch und thermoelektrisch dar. Für das gasförmige Ozon wird ein 1 m langes Rohr benutzt, das an beiden Enden mit Quarz- oder Steinsalzplatten verschlossen war. Im Ultraviolet zeigt sich eine ganz eigenartige Absorption: Bei geringer Konzentration erstreckt sich die Absorption bis ca. 316 $\mu\mu$ und wächst mit der Konzentration durch Auftreten neuer Streifen in das Gebiet der längeren Wellen. Für fl. Ozon ergaben sich keine Ab-

sorptionsstreifen im sichtbaren Gebiet, sondern nur Deckungen des langwelligen Gebiets bis ca. 500 $\mu\mu$, auch im Ultraviolett sieht man keine Streifen, sondern eine mit zunehmender Konzentration nach dem Sichtbaren zu wachsende Absorption, die aber nicht so weit reicht, wie die beim gasförmigen. Im sichtbaren Gebiet finden die Vf. einige neue Streifen im Rot, die immer erst auftreten, wenn ca. $\frac{3}{4}$ des Ozons verdunstet ist, u. die am ersten verschwinden. Bei ihrem Verschwinden steigt der Druck. Es muß sich also um einen neuen Körper handeln; ein Stickstoffoxyd ist ausgeschlossen, da das Gas gänzlich frei von Stickstoff war. Bestst. der D., sowie die Druckänderungen weisen auf eine höher molekulare Modifikation des Sauerstoffs hin. (D., auf die Normalbedingungen reduziert, 1,78, 1,75, 1,83 statt 1,66.) (Ber. Dtsch. physik. Ges. 4. 125—35. 15/4. [9/3.*] Charlottenburg. Physik. u. Photochem. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Herz u. Martin Lewy, *Beispiele zum Verteilungssatz*. (Forts. von S. 20.) Aus der Verteilung von NH_3 zwischen W. und Chlf. und Bromoform folgt, daß NH_3 in diesen Lösungsmitteln Doppelmolekeln bildet. Das Gleiche gilt für *Phenol* in Chlf. u. Bromoform; in Tetrachlorkohlenstoff u. Schwefelkohlenstoff bilden sich scheinbar dreifache oder noch kompliziertere Molekeln. Auch *Aceton* associiert sich in Tetrachlorkohlenstoff zu Doppelmolekeln. Bei seiner Verteilung zwischen W. und Chlf. konnte keine Konstanz erzielt werden, wahrscheinlich weil zwischen Aceton und Chlf. eine chemische Verb. stattfindet, deren Menge mit steigender Konzentration sinkt; dann ist anzunehmen, daß der W.-Gehalt zersetzend auf die Verb. einwirkt. *Formaldehyd* ist in W. polymerisiert (cf. AUERBACH, Arb. Kais. Ges.-A. 22. 584; C. 1905. II. 1081), in Chlf. jedoch offenbar in noch stärkerem Maße; in Amylalkohol dagegen scheint er weniger polymerisiert zu sein. Stets ist die Polymerisationsfähigkeit des Chlf. viel größer als die des Amylalkohols. *Dimethylaminchlorhydrat* scheint in Chlf. zu vierfachen Molekeln zusammenzutreten. *Kadmiumchlorid* und *-jodid* verteilen sich zwischen W. und Amylalkohol so, als ob sie im Alkohol polymerisiert wären. Diese Erscheinung kann jedoch besser durch die B. komplexer Ionen im W. erklärt werden. *Essigsäure* ist in Chlf. bimolekular, in Glycerin monomolekular. Die Verteilung von *Borsäure* zwischen Glycerin und Amylalkohol steht mit der bekannten Tatsache im Einklang, daß Borsäure mit Glycerin eine Additionsverb. bildet. Alle in der Abhandlung gezogenen Schlüsse müssen mit Vorsicht aufgenommen werden, weil dem Verteilungssatz nur begrenzte Gültigkeit zukommt. (Jahr.-Ber. d. Schles. Ges. f. vaterländ. Kultur 1906. Naturw. Sektion. 1—9. Sep. v. Vf. [12/4.*] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

O. Ruff, *Berichtigung zu der Abhandlung von Kurnakow und Shemtschushny: „Über den Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen.“* (Vgl. S. 526.) Das von RUFF u. PLATO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2357; C. 1903. II. 413) ermittelte Erstarrungsdiagramm der Gemische von KCl mit NaCl besteht nicht aus zwei sich schneidenden Geraden, sondern, ebenso wie dasjenige von KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY, aus einer kontinuierlichen Kurve. (Iswiestja d. Petersburger polytechn. Inst. 1906. 5. 30/4. Danzig. Polytechnikum. Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

G. Urbain, *Atomgewicht und Funkenspektrum des Terbioms*. (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 521; C. 1905. II. 1222.) Das At.-Gew. des Tb fand Vf. durch Best. des Wassergehaltes des Sulfates $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ im Mittel von 5 Bestst. zu 159,22. Zur Darst. des Sulfats fällt man die schwefelsaure Lsg. durch A. aus, wäscht das Salz mit A. bis zum Verschwinden der freien S., trocknet es bei 110° , löst es in W. und engt die absolut neutrale Lsg. langsam auf dem Wasserbade ein. Die sich abscheidenden Kristalle trocknet man über H_2SO_4 , pulverisiert sie, wieder-

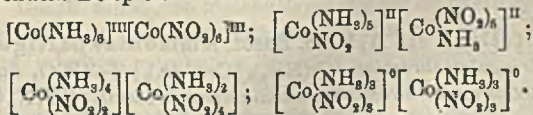
holt das Trocknen in gleicher Weise und erhitzt das Salz langsam bis nahezu 360°. Das wasserfreie Sulfat absorbiert an trockner Luft Gase, indessen weit langsamer und in weniger starkem Maße, als das Gadoliniumsulfat. Es genügt daher, das Salz sogleich nach dem Erkalten des Tiegels zu wägen. Das beim Erhitzen des Sulfats auf Weißglut zurückbleibende *Terbiumperoxyd* betitelt keine absolut konstante Zus. — Das Funkenspektrum des Tb ist außerordentlich reich an Linien. Mitgeteilt werden sechs sehr starke, elf starke, sechs ziemlich starke und 14 Linien von mittlerer Stärke. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 957—59. [23/4.*].) DÜSTERB.

O. Dony, *Bemerkung über die Bildung von elektrolytischem Chrommetall*. Im Anschluß an die Abhandlung von CARVETH u. CURRY (The Journ. of Physical Chem. 9. 231. 353; C. 1905. I. 1364; II. 102) bezweifelt Vf. die Ansicht dieser Forscher, daß die Anwesenheit von *Chromosalz* allein hinreichend wäre, um gute Stromausbeute von metallischem Cr zu erzielen, u. berichtet über Verss., die **Willy Gittens** auf seine Veranlassung ausgeführt hat. Demnach ergeben grüne Chromalaunlagg. nach jedesmaligem Unterbrechen des Stromes u. Ausruhen der Lsg. immer bessere Ndd. Eine elektrolysierte Lsg. scheidet zum Unterschiede von einer frischen leicht schöne, violette Kristalle aus; der violette Chromalaun scheint daher einen wesentlichen Einfluß auf die kathodische Chromabscheidung auszuüben. Die Umwandlung des grünen in das violette Salz ist eine interessante Erscheinung, die weiter studiert werden soll. (Ztschr. f. Elektroch. 12. 329—30. 27/4. [6/3.] HÉNAULT Lab. elektrochim. de l'Ecole des Univ. et Faculté polytechnique à Mons. Belgique.) SACKUR.

P. Pfeiffer, *Koordinationsisomerie und Polymerie bei Chromsalzen*. I. Koordinationsisomerie kann so zu Stande kommen, daß 1. negative Reste einmal mit dem einen, das andere Mal mit dem anderen Centralatom verbunden sind bei gleichzeitigem Valenzwechsel des Centralatoms, oder 2. bestimmte, untereinander verschiedene Gruppen in Bezug auf ihre Lage zu den Centralatomen vertauscht erscheinen. Z. B.:

1. $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ isomer mit $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$,
2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ isomer mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$
oder $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ isomer mit $[\text{CuCl}_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$.

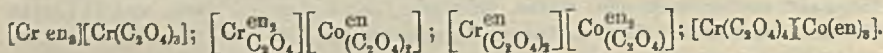
Die Ableitung der Koordinationsisomere zweiter Art geschieht nach dem Prinzip, koordinativ gleichwertige Gruppen, d. h. solche, die sich bei gleichbleibender Koordinationszahl des Centralatoms vertreten können, kann man unabhängig, ob sie in ihrer Valenz null- oder vielwertig sind, miteinander vertauschen. Vf. erörtert anschließend die Frage, ob der Austausch von Molekülen, wie NH_3 , OH_2 , durch negative Reste mit der Valenzlehre im Einklang ist, und belegt das Austauschprinzip mit folgendem Beispiel:



Im letzteren Fall sind nullwertige Ionen vorhanden. Das Mol.-Gew. wird dann nur halb so groß wie das der übrigen Verb. sein können. Diese Art der Polymeriefälle bei den Metallaten ist mit den Koordinationserscheinungen in enger verwandtschaftlicher Beziehung.

II. Koordinationsisomerie bei Oxalatosalzen. In Analogie zu den Verb. $[\text{Cr en}_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (graugrün) u. $[\text{Cr en}_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr enC}_2\text{O}_4]$ (rot) (en = Äthylen-diamin) (LIEBIGS Ann. 342. 288; C. 1905. II. 1658) existieren die Verbindungen

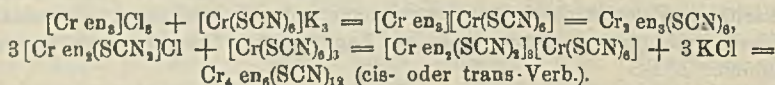
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ u. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 3\text{H}_2\text{O}$. Jene ist grün und gibt mit HBr Hexamminchrombromid, diese ist rot, von CLEVE schon früher dargestellt und gibt mit HNO_3 das Nitrat $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]:\text{NO}_3$, was neben anderen Umständen für die angegebene Konstitution spricht. Diesen Verb. sind die Cr,Co-haltigen Verb. $\text{CrCo}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3a$ ($a =$ koordinativ einwertiges Molekül) der folgenden Formeln verwandt:



Von diesen Verb. konnte die 1. als grasgrüner, die 3. als roter, die 4. als brauner Stoff isoliert u. ihre Konstitution durch Abbau mit HBr bestätigt werden. Eine Umwandlung der Isomeren gelang nicht. Entsprechende Verb. sind mit NH_3 und Propylendiamin = pn dargestellt worden. Die Reihe wurde durch die Unters. der Verb. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ und $[\text{Co en}_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ vervollständigt. Vf. stellt im Original sämtliche Verb. nach ihrer Zusammengehörigkeit zusammen und bemerkt, daß bei $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ und $[\text{Cr en}_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ die Farbe stark mit der Belichtung wechselt, indem sie im Tageslicht grün, resp. graugrün, im elektrischen Licht (?) braun erscheinen. Der Wassergehalt eines K-Salzes geht bei Umwandlung in ein Doppeloxalat bisweilen verloren.

III. Koordinationsisomerie bei Cyanosalzen. Die Repräsentanten dieser Gruppe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ sind schon von JÖRGENSEN und BEAUN erhalten worden. Vf. hat beide von neuem dargestellt u. ihre Konstitution durch Abbau mit AgNO_3 sichergestellt.

IV. Polymerie bei Rhodanatosalzen. Bei den Rhodanatoverb. wurden zwei Stereoisomere, die mit einer dritten polymer sind, erhalten, nämlich nach folgenden Rkk.:



Alle drei sind in W. unl., fleischfarbene, sehr ähnliche Pulver und lassen sich durch Abbau mit Cl_2 scharf unterscheiden u. der Konstitution nach bestimmen.

V. Triäthylendiamin- u. Tripropylendiaminkobaltsalze. Zur Ergänzung der von JÖRGENSEN beschriebenen Salze wurden noch die Verb. $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co en}_3]\text{J}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co en}_3]\text{SCN}_3$ dargestellt. Beim Erwärmen von Propylendiaminmonohydrat u. Chloropentamminkobaltchlorid entsteht unter NH_3 -Entw. eine gelbe M., aus deren Lsg. sich die Salze der Reihe durch doppelten Umsatz leicht gewinnen lassen. Die Hydroxylverb. ist in wss. Lsg. eine starke Base. Folgende Löslichkeiten bei 16° , ausgedrückt als g Stoff auf 100 ccm W., wurden gefunden: $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3$ 4,3; $[\text{Co en}_3]\text{J}_3$ 2,55; $[\text{Co en}_3](\text{SCN})_3$ 2,0; $[\text{Co pn}_3]\text{Br}_3$ 8,9; $[\text{Co pn}_3]_3$ 4,3; $[\text{Co pn}_3](\text{SCN})_3$ 0,81.

Experimenteller Teil. A) Mit S. Basci. Ammoniakhaltige Oxalatosalze. *Hexamminchromtrioxalatochromiat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$, dunkelgrüne Blättchen. — *Oxalatohexamminchromdioxalatohexamminchromiat*, $[(\text{H}_2\text{N})_4\text{CrO}_2\text{C}_4][(\text{H}_2\text{N})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 3\text{H}_2\text{O}$, am besten aus $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ und Ammoniumoxalat durch Erhitzen mit W. und Hinzufügen von HBr entstehen die orangeroten Schüppchen. — *Hexamminchromtrioxalatochromiat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$, grüne, blättrige Kristalle. — *Hexamminkobalttrioxalatochromiat*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$, aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NO}_3]_3$ und blauem, oxalsauerm K braune Blättchen. — *Hexamminkobalttrioxalatochromiat*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$, aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NO}_3]_2$ u. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2$ grünes Kristallpulver.

B) Mit A. Trieschmann. Äthylendiaminhaltige Oxalatosalze. *Triäthylen-*

diaminchromtrioxalatokobaltiat, $[\text{Cr en}_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, grasgrüner, in W., A., Ä. unl. Nd. — *Triäthylendiaminkobalttrioxalatochromiat*, $[\text{Co en}_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 6\text{H}_2\text{O}$, brauner, kristallinischer Nd. — *Oxalato-diäthylendiaminkobaltdioxalatoäthylendiaminchromiat*, $[\text{en}_3\text{CoC}_2\text{O}_4][\text{en Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 2\text{H}_2\text{O}$, roter, feinkristallinischer Nd. — *Triäthylendiaminkobalttrioxalatochromiat*, $[\text{Co en}_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + x\text{H}_2\text{O}$, grasgrüner, kristallinischer Nd.

C) Mit Th. Gassmann. Triäthylendiaminkobaltsalze, Tripropylendiaminkobaltsalze u. propylendiaminhaltige Oxalatsalze. *Triäthylendiaminkobaltbromid*, $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, gelbe, in W. ll. Nadelchen. — *Triäthylendiaminkobaltjodid*, $[\text{Co en}_3]\text{J}_3 + \text{H}_2\text{O}$, nach dem Umkrystallisieren gelbe, glänzende Kristalle. — *Triäthylendiaminkobaltrhodanid*, $[\text{Co en}_3](\text{SCN})_3$, glänzende, dunkelgelbe Kristalle. — *Tripopylendiaminkobaltchlorid*, $[\text{Co pn}_3]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, gelbes, in W. ll. Pulver. — *Tripopylendiaminkobaltjodid*, $[\text{Co pn}_3]\text{J}_3 + \text{H}_2\text{O}$, glänzende, gelbe Nadeln, ll. in W. — *Tripopylendiaminkobaltrhodanid*, $[\text{Co pn}_3](\text{SCN})_3$, feinkristallinischer, hellgelber Nd. — *Tripopylendiaminkobaltnitrat*, $[\text{Co pn}_3](\text{NO}_3)_3$, nadelförmige, gelbe Kristalle. — *Tripopylendiaminkobalthexacyanokobaltiat*, $[\text{Co pn}_3][\text{Co}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$, glänzende, gelbe Nadeln. — *Tripopylendiaminhexacyanoferrat*, $[\text{Co pn}_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$, rotgelbe Nadelchen. — *Tripopylendiaminkobalttrioxalatochromiat*, $[\text{Co pn}_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + x\text{H}_2\text{O}$, kakaofarbener, feinkristallinischer Nd. — *Tripopylendiaminchromtrioxalatokobaltiat*, $[\text{Cr pn}_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + x\text{H}_2\text{O}$, grüner, in W. unl. Nd.

D) Mit M. Haimann. Isomerie bei komplexen Cyan- u. Rhodanatosalzen. *Hexamminchromhexacyanokobaltiat*, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$, gelbe Nadeln. — *Hexamminkobalthexacyanochromiat*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$, lachsfarbene Nadelchen. — *Trimethylendiaminchromhexacyanokobaltiat*, $[\text{Cr en}_3][\text{Co}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$, gelbe, unl. Blättchen. — *Triäthylendiaminkobalthexacyanochromiat*, $[\text{Co en}_3][\text{CrCy}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$, dunkelgelbe Nadelchen. — *Tripopylendiaminchromhexacyanokobaltiat*, $[\text{Cr pn}_3][\text{Co}(\text{CN})_6] + x\text{H}_2\text{O}$, hat lufttrocken wechselnden Wassergehalt. — *Tripopylendiaminkobalthexacyanochromiat*, $[\text{Co pn}_3][\text{Cr}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$. — *Triäthylendiaminchromhexarhodanatochromiat*, $[\text{en}_3\text{Cr}][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$, feiner, fleischfarbener Nd. — *cis-Dirhodanato-diäthylendiaminchromhexarhodanatochromiat*, $[\text{en}_2:\text{Cr}(\text{SCN})_2][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$, fleischfarbener Niedererschlag. — *trans-Dirhodanato-diäthylendiaminchromhexarhodanatochromid*, $[\text{en} \text{---} \text{Cr} \text{---} \text{en}]_2[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$. (LIEBIGS Ann. 346. 28—31. 9/4. 1906. [29/11. 1905.] MEUSSER.)

Organische Chemie.

J. Bewad, *Über symmetrische tertiäre α -Dinitroparaffine*. Vor längerer Zeit hat der Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 48. 345—83; C. 93. II. 1084) gezeigt, daß Brom- oder Chlornitroparaffine durch Zinkalkyle in kompliziertere Mononitroparaffine überführt werden. Durch Einw. von molekularem Ag auf Bromnitroparaffine, $\text{R}(\text{R}')\text{CBr}\cdot\text{NO}_2$, ist es dem Vf. jetzt gelungen, Dinitroverb. von der symm. Form $\text{R}(\text{R}')\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{C}(\text{NO}_2)(\text{R}')\cdot\text{R}$ zu erhalten. — Wurde Brom-(2)-nitro-(2)-propan mit der 2—3-fachen Menge molekularem Ag in Ggw. oder Abwesenheit von Ä. mehrere Tage geschüttelt und das Reaktionsgemisch mit w. Ä. ausgezogen, so schied sich nach dem Verdampfen des Ä. das *symm. tertiäre α -Dinitrohexan* [*Dimethyl-(2,3)-dinitro-(2,3)-butan*], $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$ (KONOWALOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25. 498; 37. 1121; Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1855; C. 93. II. 858. 1083; ZELINSKY, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28. 610), aus der zurückbleibenden Fl. kristallinisch ab. Nadeln oder vierseitige Tafeln aus w. Ä., Tafeln aus Chlf., F. 210,5—211,5°; sublimiert in langen Nadeln oder Tafeln, unl. in W., wl. in PAe., Lg. und k. Ä.; ll. in Toluol, Xylol, Methylalkohol, Ä., Essigester, w. Ä., Aceton, Chlf. und Bzl. —

Durch Erwärmen der Dinitroverb. mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ und Dest. der alkal. gemachten Lsg. mit Wasserdampf wurde das *Dimethyl-(2,3)-diamino-(2,3)-butan*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)_2$ (DEMJEANOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 15), erhalten; kristallinische Masse, schmilzt im geschlossenen Kapillarrohr unscharf bei ca. 100° ; $K_{p,740}$. $147-149^\circ$; sll. in Wasser und Ä.; riecht aminartig; ist sehr flüchtig und hygroskopisch; sublimiert beim Erwärmen. — $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Nadeln (aus W. durch A. gefällt), zers. sich bei 310° ; ll. in W., swl. in A. — $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln oder Tafeln (aus h. W.), zers. sich beim Erhitzen auf 280° ; ll. in W., wl. in A. — $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{AuCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Strohgelbe Prismen oder Tafeln, zers. sich beim Erhitzen auf 280° , allmählich bereits bei 100° ; ll. in W. und absol. A. — Das salpetrigsaure Salz der Base gab bei der Dest. seiner Lsg. im Destillat *Pinakolin*, welches als Oxim isoliert wurde.

Aus 10 g Brom-(2)-nitro-(2)-butan, 19 g Ag und 8 g wasserfreiem Ä. wurde nach 2 Monate langem Stehen das *symm. tertiäre α -Dinitrooktan* [*Dimethyl-(3,4)-dinitro-(3,4)-hexan*], $\text{C}_8\text{H}_{15} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$, erhalten; vierseitige Platten, F. $79-80^\circ$; ll. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl., Toluol, Xylol, CS_2 , Essigester, Methylalkohol und A., wl. in PAe. und Lg., unl. in W.; verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur; sublimiert bei 40° in Nadeln oder Tafeln. — Durch Erwärmen mit Sn und HCl wurde die Dinitroverb. in alkoh. Lsg. zu dem *Dimethyl-(3,4)-diamino-(3,4)-hexan* reduziert. — Hydrochlorid. Kristallinisch, beginnt bei 240° sich zu zers., wird bei ca. 270° schwarz und sublimiert teilweise; ll. in W., wl. in A. — $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Nadelbüschel, zers. sich zwischen 230 und 240° ; ll. in W., weniger l. in A. — $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln, schm. bei $198-200^\circ$ unter Zers.; ll. in W. und A. — Zn und Fe wirken wie Ag, jedoch sind die Ausbeuten geringer, und zwar besonders klein beim Zn, etwas besser beim Fe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1231-38. 21/4. [12/3.] Warschau. Lab. für organ. Chem. des Polytechnikums.)

SCHMIDT.

P. Petrenko-Kritschenko u. W. Kantschew, Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Oximen. Zur weiteren Bestätigung der Regel, daß bei einer Vergleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten cyklischer Verbb. mit denen der aliphatischen Verbb. erstere eine erhöhte Reaktionsneigung besitzen, haben die Vff. die Bildungsgeschwindigkeit bei einer Reihe von Oximen gemessen. In einen Kolben von 100 cem Inhalt wird eine $\frac{1}{1000}$ -grammmolare, wss. Hydroxylaminlsg. mit einer gewichtsgleichen Menge A. verd. Man bringt dann den Kolben in W. von Zimmertemperatur, fügt nach 20 Minuten eine entsprechende Menge einer $\frac{1}{1000}$ -grammmolaren Lösung des Ketons in 50% ig. A. hinzu, verd. mit gleich starkem A. bis zur Marke und läßt 1 Stunde stehen. Dann wird die nicht in Rk. getretene Menge Hydroxylamin durch Titration mit Jod nach MEYERINGH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1940, bestimmt. Die von den Vff. erhaltenen Resultate, bezüglich deren tabellarischer Zusammenstellung auf das Original verwiesen sei, schließen sich den früher mit Phenylhydrazin u. Kaliumdisulfid erhaltenen an und bestätigen die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der cyklischen Verbb. Die Trimethylenderivate bilden jedoch (wie auch z. B. in optischer Beziehung) eine Ausnahme; ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist geringer als diejenige analoger nicht-cyklischer Verbindungen.

Die von PETRENKO-KRITSCHENKO auf die BAEYERSche Spannungstheorie gegründeten Vorstellungen über den *Einfluß des Winkelvalenzverhältnisses* bei den C-Atomen auf die *Reaktionsneigung der organischen Verbb.* führt zu dem Schlusse, daß die Reaktionsneigung beim Übergang vom Vierring zum Fünf-, Sechs- und Siebenring immer kleiner werden muß. Die Messungen mit Phenylhydrazin bestätigen auch diese Folgerung; die Messungen mit Hydroxylamin u. Kaliumdisulfid

bestätigen sie für den Fünf- und Siebenring; das Hexamethylenketon aber besitzt eine intensive Reaktionsneigung und zeigt ein unerwartetes Maximum; dieses anormale Verhalten des Hexamethylenketons hat sich aber auch bei anderen Tatsachen offenbart und kommt deswegen als Argument gegen die Regel nicht in Betracht.

In Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen ist auch, daß Adipin- keton, Hexamethylenketon, Suberon eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeit haben als Aceton, weil der Valenzwinkel im Ringe bei ihnen grösser als normal ($109^{\circ}28'$) ist, daß dagegen Äthylcyclobutylketon eine grössere Reaktionsgeschwindigkeit zeigt als Äthylisopropylketon, weil der Valenzwinkel im Tetramethylenring kleiner als normal ist. Des weiteren bestätigen die Messungen der Vff. den Satz, daß die aromatischen Ketone weniger rasch reagieren als die entsprechenden Ketone mit offener Kette.

Die Vff. untersuchten ferner die *Geschwindigkeit der Rk. zwischen Hydroxylamin und Ketosäureestern*. Das unverändert gebliebene Hydroxylamin wurde hier durch Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. H_2SO_4 unter Verwendung von p-Nitrophenol als Indikator bestimmt. Es ergab sich, daß beim Ersatz einer Methylgruppe durch Carboxäthyl die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt wird; je weiter das Carboxäthyl von der CO-Gruppe entfernt ist, desto niedriger wird die Reaktionsgeschwindigkeit beim Ersatz von CH_3 durch $CO_2 \cdot C_2H_5$. Eintritt von substituierenden Alkylgruppen in die Kohlenstoffketten bewirkt beträchtliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, Ringschluss bewirkt auch hier Erhöhung derselben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1452—60. 21/4. [28/3.] Odessa. Univ.) PRAGER.

H. Bucherer und André Grolée, *Über Ketoncyanhydrine*. Nach dem DRP. Nr. 85230 werden Cyanhydrine durch Einw. von KCN auf die Disulfidverb. von Aldehyden (Benzaldehyd) erhalten. Dieses Verf. haben die Vff. (DRP. Nr. 141509) auf Ketone und ketonhaltige Gemische übertragen. Es gelingt auf diesem Wege, in wss. Lsg. *Oxynitrile* in guter Ausbeute und reinem Zustande zu erhalten, was bei den bisherigen Methoden nicht der Fall war (vgl. dazu URECH, LIEBIGS Ann. **88**. 255). — 1 Mol.-Gew. Aceton wurde mit 1 Mol.-Gew. konz. $NaHSO_3$ -Lsg. geschüttelt und zu dem erkalteten Gemisch allmählich eine gesättigte, wss. äquimolekulare KCN-Lsg. hinzugegeben. Das sich abscheidende Öl wurde von der wss. Lsg. getrennt, diese mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. mit dem Öl vereinigt und durch Schütteln mit $NaHSO_3$ -Lsg. vom Aceton befreit. Die Ausbeute an Acetoncyanhydrin betrug 96%. Beim Trocknen des vom Ä. befreiten Cyanhydrins mit $CaCl_2$ schieden sich in geringer Menge glänzende Prismen, wahrscheinlich der $CaCl_2$ -Verb. des Diacetoncyanhydrins (URECH, l. c.), ab. Das von diesem abfiltrierte *Acetoncyanhydrin*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CN$, stellte ein rötlichgelbes, schweres Öl dar, das in organischen Lösungsmitteln und in W. ll. war. — Nach dem gleichen Verf. wurde aus Acetessigeste das *Acetessigestercyanhydrin*, $C_7H_{11}O_3N$ (DEMARÇAY, Bull. Soc. Chim. Paris **17**. 120; MORRIS, J. Chem. Soc. London **37**. 6; SCHILLER-WECHSLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1038), in 97% Ausbeute erhalten. Es ist ein rötlichgelbes, schweres Öl, das in Ä., Bzl., Lg. ll., in W. unl. ist und keinen HCN-Geruch besitzt. Auch ist es keineswegs so zersetzlich, wie SCHILLER-WECHSLER angibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1224—27. 21/4. [20/2.] Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik der techn. Hochschule.) SCHMIDT.

S. Bondi und Ernst Müller, *Synthese der Glykocholsäure und Taurocholsäure*. Vff. stellten das Azid der Cholsäure dar und führten dieses mit Glykokoll in Glykocholsäure, mit Taurin in Taurocholsäure über. Die Cholsäure enthält nur ein Carboxyl, da ihr Ester bei der Einw. von Hydrazinhydrat nur ein wohl-

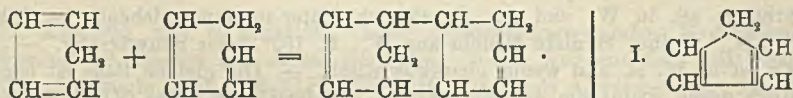
charakterisiertes *Monohydrazid*, $C_{23}H_{39}O_3CO \cdot NHNH_2$, liefert. Durch Einw. von HNO_3 geht dasselbe in das *Cholalazid*, $C_{23}H_{39}O_3CON_3$, über. Dies vereinigt sich in alkal. Lsg. unter Abspaltung von NaN_3 mit Glykokoll, bezw. Taurin zu glykocholsaurem, bezw. taurocholsaurem Na, aus welchen durch HCl die Glyko- und Taurocholsäure abgeschieden werden. Sie sind mit den in Organismus vorkommenden identisch.

Darstellung von Cholsäure. 5 kg Rindergalle wird mit 1 kg 30%ig. NaOH 30 Stdn. gekocht, 5 l k. W., dann konz. HCl zugefügt, bis kein Nd. mehr ausfällt. Die mit k. W. gewaschene, abgepresste M. der Cholsäure wird auf dem Wasserbad erhitzt; die geschmolzene, dann erstarrte M. wird pulverisiert, in 4 l verd. Ammoniakwasser gel., mit $BaCl_2$ -Lsg. versetzt und 1 l gewöhnlicher A. zugesetzt. Aus der Lsg. des Ba-Salzes der Cholsäure fällt bei Zusatz von HCl die Cholsäure fast farblos kristallinisch aus. Wird aus h. absol. A. umkristallisiert. F. 194°. Bei nochmaligem 4-stdg. Kochen des Prod. mit 10%ig. NaOH erhält man aus der k. Fl. mit HCl reine, farblose, kristallinische Cholsäure, F. 198°. — *Cholsäureäthylester*, $C_{23}H_{39}O_3COOC_2H_5$. 20 g Cholsäure (F. 194°) werden mit 150 ccm A. übergossen und ein Strom trockener HCl eingeleitet; nach 15 Minuten ist alles gel. Es wird auf dem Wasserbad kurz aufgekocht, mit 300 ccm k. A. versetzt und in die Fl. 2 l stark verd. Sodalsg. gegossen. Nach einigen Stunden scheidet der Ester in Nadeln ab. Ausbeute 93,5% der Theorie. F. 162°. In A. und Chlf. bei Zimmertemperatur l. In der Hitze ll. in Et_2O , Bzl., CCl_4 , Heißer Ä., Lg., CS_2 nehmen nur wenig auf. — *Cholsäurehydrazid*, $C_{23}H_{39}O_3CO \cdot NHNH_2$. 18 g Cholsäureester (F. 162°) werden mit 4 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad erwärmt, bis zur Lsg. absol. A. zugegeben. Nach zweigligem Erhitzen erstarrt die M., das kristallinische Prod. wird mit A. gewaschen; aus h. W. umkristallisiert, scheidet sich als farblose Nadeln aus, die beim Trocknen im Exsikkator verwittern. F. 188—189°. Kristallisiert in farblosen, glänzenden, Kristallalkohol oder Kristallwasser enthaltenden Prismen, die beim völligen Trocknen zu einem weissen Pulver zerfallen. L. in h. Bzl., Ä., Essigester, CCl_4 , CS_2 , unl. in k. W., swl. in h. W., ll. in A. — Ammoniakalische Ag-Lsg. wird in der Kälte, FEHLINGSCHE Lsg. in der Wärme reduziert. Die Lsg. in sehr verd. HCl gibt mit Benzaldehyd einen farblosen, kristallinischen Nd. von *Cholalbenzaldehydazid*, $C_{23}H_{39}O_3CO \cdot NHN : CHC_6H_5$. — *Cholsäureazid*, $C_{23}H_{39}O_3CO \cdot N_3$. 4,3 g Cholsäurehydrazid werden in 100 ccm W. und 10 ccm n. HCl gel. und zu der eiegekühlten Fl. 10 ccm n. $NaNO_2$ -Lsg. zutropft. Der erhaltene Nd. bildet ein staubfeines, weisses Pulver von undeutlich kristallinen Eigenschaften. Zers. 73°; unl. in W., wl. in Ä., Lg., ll. in A. Chlf. wird durch verd. Alkali n. verseift.

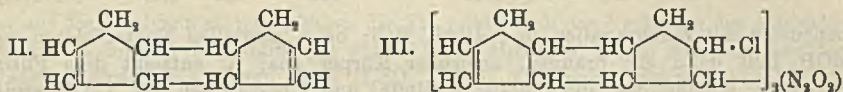
Glykocholsäure aus Cholalazid und Glykokoll, $C_{23}H_{39}O_3CO \cdot NHCH_2COOH$. 4,3 g Cholsäurehydrazid werden in Azid umgewandelt, das Prod. unter Schütteln in 100 ccm wss. Fl., die 0,9 g Glykokoll und 10 ccm n. NaOH enthält, eingetragen, weitere 11 ccm n. NaOH hinzugefügt und die k. Fl. mit 23 ccm n. HCl versetzt. Beim Umkristallisieren der ausgeschiedenen M. (teils teilig, teils in kleinen Prismen) aus h. W. bleibt (wie bei der natürlichen Glykocholsäure) ein öliges Rest ungel. zurück. Das Prod. erweicht bei 133°, schm. bei 152°. Scheidet sich aus der wss. Lsg. in haarfeinen, dünnen, aus der alkoh. Lsg. durch Zusatz von Ä. in kurzen, dickeren Prismen aus. — *Taurocholsäure aus Cholalazid und Taurin*, $C_{23}H_{39}O_3CO \cdot NHCH_2CH_2SO_3H$. In eine Lsg. von 1,4 g Taurin in 15 ccm n. NaOH wird das feuchte Azid (aus 4,3 g Cholsäurehydrazid) bei stets alkal. Rk. eingetragen. Die Lsg. wird 3 Minuten auf 35—40° erhitzt, abgekühlt u. mit 25 ccm n. HCl versetzt. Die Taurocholsäure fällt als gallertige M. aus, sie wird mit absol. A. ausgezogen, mit Ä. gefällt. Ausbeute 81,5% der Theorie. Weisses Pulver. Bei 100° Gelbbis Braunfärbung (wie bei der natürlichen Taurocholsäure), sintert bei 140°, gegen

160° zers., schm. bei 180° zu einer braunen Fl. L. in A., Essigester, W., unl. in Bzl., Chlf., Ä., Lg. — Synthetische Taurocholsäure, 10 Stdn. mit 10%ig. NaOH erhitzt, lieferte bei Zusatz von HCl die Cholsäure (F. 198). (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 499—506. 25/4. [26/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

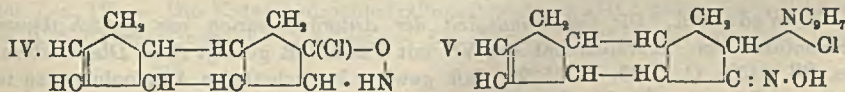
Heinrich Wieland, *Untersuchungen über Dicyklopentadien (I. Mitteilung)*. KRAEMER und SPILKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 558; C. 96. I. 844) haben angenommen, daß beim Übergang des *Cyklopentadiens* (I.) in das *Dicyklopentadien* ein tricyklischer Komplex II. entsteht; da nun aber in dem KW-stoff I. ein System konjugierter Doppelbindungen vorliegt, waren noch andere Möglichkeiten ins Auge zu fassen, z. B. die der Dipentenbildung aus Isopren entsprechende Polymerisation:



Durch die in Gemeinschaft mit H. Stenzl ausgeführten Verss. des Vfs. ist jedoch bisher kein entscheidendes Resultat zu erzielen gewesen. — Bei dem Abbau durch Oxydation ergaben sich im wesentlichen braune, zu näherer Unters. ungeeignete Stoffe, doch konnte hierbei das Vorhandensein zweier Doppelbindungen (vergl. KRAEMER, SPILKER, sowie EJKMANN, Chemisch Weekblad 1. 7; C. 1903. II. 989) nochmals bestätigt werden. — Bessere Erfolge wurden bei eingehender Unters. des *Nitrosochloridderivats* erhalten. Diese schon bekannte Substanz ist ein *Dicyklopentadienbisenitrosochlorid* (III.); Vf. behält bis auf weiteres die alte Formel des



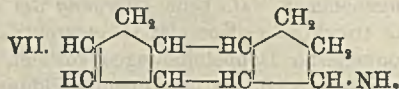
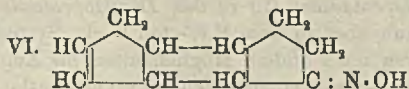
KW-stoffes bei; die Verteilung von NO und Cl ist willkürlich vorgenommen); man erhält sie zu 95% der Theorie, wenn man 20 g Dicyklopentadien und 20 g Amylnitrit in 20 ccm Eg. + 20 ccm A. l. und unter starker Kühlung 50 ccm 15%ig. alkoh. HCl zutropft. — Durch alkoh. Kali wird die Verb. kaum verändert; Diäthylanilin führt sie bei 140° in *Dicyklopentadienmononitrosochlorid* (Tafeln aus wenig A.; F. 160° unter Zers.; wl. in Lg., kaum l. in W., sonst ll.) über. Da diese Verb. in Alkalien unl. ist, keine Färbung besitzt und bei der Reduktion unter Chlorverlust in ein alkalil., echtes Oxim übergeht, so erteilen ihr Vf. die Formel IV. eines *Isooximderivats*. — Mit Chinolin liefert das Mononitrosochlorid das Chinoliniumchlorid V.; Nadeln, die sich nach vorausgehender Bräunung bei 270° zers. — Das



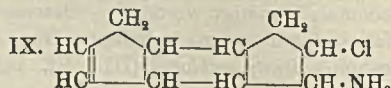
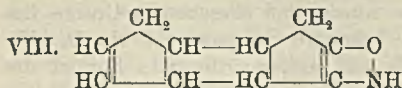
gleiche Salz bildete sich beim Erwärmen des Bisnitrosochlorids mit Chinolin auf 110°; in der Mutterlauge fanden sich 10—20% Mononitrosochlorid. — Auf demselben Wege wurde auch ein analoges *Pyridiniumchlorid* gewonnen, das bei 218° unter Zers. schm. — Pt-Salz. Orange, sternförmig gruppierte Nadeln aus W.; schwärzt sich bei 205°. — Kocht man das in Methylalkohol gel. Mononitrosochlorid 1 Stde. mit Zinkstaub + Eg. und dest. das Prod. mit Wasserdampf, so bleibt eine halogenfreie, bei 148° schm., kugelförmig kristallisierende Substanz zurück, während ein im Vakuum zu fraktionierendes Gemisch übergeht. Letzteres liefert hierbei zunächst kleine Mengen eines wohlriechenden Öles (Kp₁₆. 120°), dann in der Fraktion

150—160° das *Oxim* (VI.) des *Ketodihydrocyklopentadiens*. Fächerförmige Kristalle aus wenig Lg.; F. 88°; zll. in W., sonst sll.; beim Kochen mit 20%ig. H₂SO₄ entsteht ein angenehm nitrilartig riechendes Öl, vielleicht infolge einer Ringaufspaltung, welche der B. des Kampfolennitrils aus Kampferoxim entsprechen würde.

Bei der Reduktion des Nitrosochlorids mit Zinkstaub + Eg. erhält man neben dem Oxim eine auffallend kampferähnlich riechende Base, das *Aminodihydrodicyklopentadien* (VII.). — Chlorhydrat. Prismen aus alkoh. HCl + Ä.; F. 198° unter

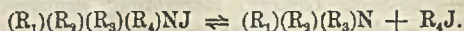


Rotfärbung; sll. in W. und A.; Geschmack bitter-zusammenziehend. — Pikrat, C₁₆H₁₉O₇N₄. Gelbe, verfilzte Nadeln aus W.; F. 193° unter Schwärzung. — Das Pt-Salz ist in W. zll. und wenig charakteristisch. — Die gleiche Base ist leichter erhältlich durch Reduktion des *Isooxims* des *Ketodicyklopentadiens* (VIII.) mit Zinkstaub + wenig HCl. Dieses Isooxim fällt in weissen Flocken aus, wenn man das Mononitrosochlorid kurze Zeit mit einem kleinen Überschuss alkoh. Kalis erwärmt, dann im Vakuum auf 1/3 einengt und mit W. vermischt. F. 205° unter Zers.; unl. in Alkalien; ll. in organischen Solvenzien. — Behufs Umwandlung in *Aminochlor-dihydrodicyklopentadien* (IX.) kocht man das Bisnitrosochlorid 2—3 Stdn. in Eg-



Suspension mit Zinkgranalien und alkoh. HCl; beim partiellen Neutralisieren mit NaOH fällt dann ein brauner, amorpher Körper aus; Ä. entzieht dem Filtrat gleichzeitig entstandene, nicht basische Stoffe, und Übersättigen mit NaOH ergibt nunmehr die gesuchte Base. Letztere ist ölig und besitzt einen durchdringenden, widerwärtigen, zugleich fischartigen und modrigen Geruch; salpetrige S. wandelt sie in einen chlorhaltigen, flüchtigen, penetrant terpenartig riechenden Körper — wohl den entsprechenden Alkohol — um. Die Salze der Base kristallisieren hervorragend gut. — Chlorhydrat, C₁₀H₁₅NCl₂. Dicke Tafeln aus A., die teils zu sechsseitigen Pyramiden, teils zu Würfeln ausgebildet sind; F. 260° unter Schwärzung. — Pt-Salz, (C₁₀H₁₄NCl)₂ · H₂PtCl₆. Gelbbraune, zu Sternen gruppierte Nadeln; F. 205° unter Zers. — Pikrat, C₁₆H₁₈O₇N₄Cl. Grüngelbe Nadeln aus W.; zers. sich bei 228° nach vorausgehender Bräunung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1492—99. 21/4. [26/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

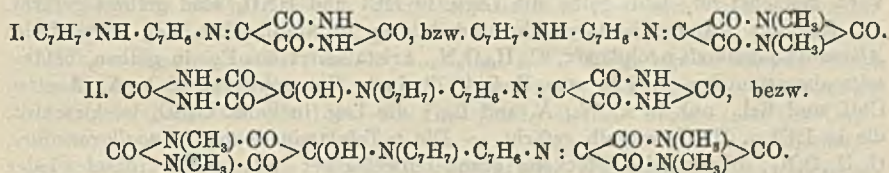
E. Wedekind, *Die Geschwindigkeit der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen*. Kürzlich hat der Vf. mit FRÖHLICH gezeigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3433; C. 1905. II. 1529), daß gewisse optisch-aktive Ammoniumsalze in Lsg. von Chlf. ihre Drehung verlieren und inaktiv werden. Die Geschwindigkeit dieser Autoracemisierung ist abhängig von der Natur des Kations wie des Anions. Sie geht nur bei Haloidsalzen vor sich, und zwar am raschesten bei den Jodiden. Ihre Ursache ist wahrscheinlich eine Spaltung nach dem Schema:



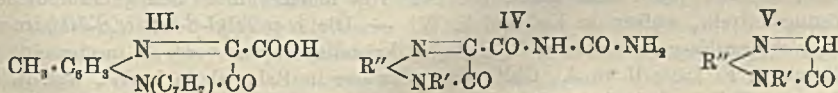
Das *Allyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid* besitzt zwar bei Zimmertemperatur nach der mikroskopischen Mol.-Gew.-Bestimmungsmethode das n. Mol.-Gew., doch würde ein sehr kleiner Betrag der Spaltung hinreichen, die Wiedervereinigung des racemischen Salzes zu veranlassen. Dann muß der Vorgang der Autoracemisierung

eine Rk. erster Ordnung sein. Dies wurde auch für das *Propyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid* bei 25° festgestellt. Die Änderung der Drehung wurde in einem Polarisationsapp. verfolgt, der durch ständige Umspülung mit Thermostatwasser auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Der absolute Wert der Geschwindigkeitskonstante ist etwa derselbe wie der der Zuckerinversion; die Anfangsdrehung geht bei der benutzten Konzentration in etwa 4 Stunden auf den halben Wert zurück. Das entsprechende *Isobutyls*alzt verliert seine Drehung etwa 5 Mal so rasch. Alkoh. Lsgg. sind optisch beständig; Sonnenlicht beschleunigt die Auto-racemisierung. Die Geschwindigkeitskonstante der Rk. muß die Gleiche sein, ob man vom Rechts- oder vom Linkssalzt ausgeht. (Z. f. Elektroch. 12. 330—33. 27/4. [22/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

O. Kühling und O. Kaselitz, *Über Kondensationsprodukte N-substituierter o-Diamine mit Alloxan und dessen Derivaten*. Durch Kondensation von o-Amino-m-tolyl-p-tolylamin, $(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, mit Alloxan, bzw. Dimethylalloxan hat KÜHLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 540) in alkoh. Lsg. die Verb. I, in alkoh.-salzsaurer Lsg. die Verb. II. erhalten. Die Formeln, welche sich bisher



nur auf die Analysen stützten, haben die Vf. jetzt durch das Verhalten des Alloxanylo-amino-m-tolyl-p-tolylamins (I.) gegen konz. H_2SO_4 u. gegen Alkalien bestätigt. Während diese Verb. gegen konz. H_2SO_4 , sowie überhaupt gegen starke Mineralsäure sehr beständig ist, wird sie von Alkalien leicht verändert, u. zwar entsteht bei sehr gelinder Einw. des Alkalis zunächst ein Derivat der Alloxansäure, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, bei weiterer Behandlung mit Alkalien unter Abspaltung von CO_2 und NH_3 die α -p-Tolyl- β -keto- α , β -dihydro-m-methylchinoxalincarbon-säure (III.). — Phenyl-o-phenylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, o-Aminodi-p-tolylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, u. Methyl-o-phenylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ (je 1 Mol.) geben mit 1 Mol. Alloxan die der Formel I. entsprechenden Verb. und mit Alkalien die analogen, für das Kondensationsprod. des o-Amino-m-tolyl-p-tolylamins beschriebenen Rkk. — Die durch gelinde Alkaliwrkg. erhaltenen Alloxansäurederivate bilden leicht unter Wasserabspaltung die primären Kondensationsprodd. zurück und zum Teil neben diesen Chinoxalinderivaten von der Zus. IV. — Die Ketodihydrochinoxalincarbon-säuren (III.) gehen beim Erhitzen in Ketodihydrochinoxaline (V.) über. — Bei kurzem Kochen der ätzalkal. Lsgg.



spalten die Kondensationsprodd. mit Ausnahme desjenigen des Methyl-o-phenylendiamins leicht die basische Komponente ab. — Verb. mit Dimethylalloxan u. mit 2 Mol. der Ureide wurden nur die oben erwähnten erhalten. Von den neuerdings untersuchten Basen reagierte nur das Methyl-o-phenylendiamin mit Methyl- und Dimethylalloxan unter B. des Methylamids der N-Methylketodihydrochinoxalincarbon-säure.

Das aus molekularen Mengen Phenyl-o-phenylendiamin und Alloxan in absol.

alkoh. Lsg. dargestellte *Alloxanylphenyl-o-phenylendiamin*, $C_{16}H_{12}O_3N_4$, kristallisiert aus Eg. in gelben, bei 232° schm. Nadelchen; ll. in h. Eg.; wl. in h. Aceton, Chlf. und A.; swl. in Bzl. und k. W., unl. in Ä. und Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist kirschrot, die in HCl und HNO_3 gelbrot gefärbt. — Die Alloxanylverb. gibt beim Schütteln mit stark verdünnter NaOH die *Phenylamino-o-phenyliminoalloxansäure*, $C_{16}H_{14}N_4O_4$; vierseitige Blättchen, aus Aceton durch Lg. gefällt; schm. teilweise bei 170° , erstarrt bei weiterem Erhitzen und schm. vollständig bei 228° ; ll. in Eg., A., Aceton, Chlf., Ä. und Bzl.; unl. in k. W. und Lg. Beim Stehen über H_2SO_4 geht es teilweise in die Alloxanylverb. $C_{16}H_{12}O_3N_4$ über. — Die durch Kochen der Alloxanylverb. mit überschüssiger Na_2CO_3 -Lsg. erhaltene α -Phenyl- β -keto- α,β -dihydrochinoxalin- γ -carbonsäure, $C_{15}H_{10}O_3N_2$, wird aus A. in unregelmäßigen, bei 177° schm. Blättchen gewonnen; ll. in A., Aceton und Chlf., schwerer in Bzl. u. h. W., unl. in Ä. und Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotgelb, die in HCl und HNO_3 gelb gefärbt. — $Ba(C_{15}H_9O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Gelbliche Nadeln. — Beim Erhitzen über ihren F. geht die S. in das α -Phenyl- β -keto- α,β -dihydrochinoxalin, $C_{14}H_{10}ON_2$, über; hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 167° ; ll. in A., Eg., Aceton, Chlf., Bzl. und Ä.; wl. in W., unl. in Lg. Die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Verd. zunächst rot, dann gelb; die Lsgg. in HCl und HNO_3 sind gelbrot gefärbt.

Das aus o-Aminodi-p-tolylamin und Alloxan in absol.-alkoh. Lsg. dargestellte *Alloxanyl-o-aminodi-p-tolylamin*, $C_{18}H_{16}O_3N_4$, kristallisiert aus Eg. in gelben, beiderseits abgestumpften Nadeln vom F. 244° ; ll. in h. Eg., schwerer in h. A., Aceton, Chlf. und Bzl., unl. in k. W., Ä. und Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist kirschrot, die in HCl u. HNO_3 rotgelb gefärbt. — Die *p-Tolylamino-m-tolyliminoalloxansäure*, $C_{18}H_{18}O_4N_4$, bildet gelbe Flocken; schm. teilweise bei 190° , erstarrt dann wieder und schm. von neuem bei 240° . Sie geht beim Trocknen über H_2SO_4 größtenteils, beim Erhitzen auf 110° quantitativ in die Alloxanylverb. über. — Die aus der Alloxanylverb. erhaltene α -p-Tolyl- β -keto- α,β -dihydro-p-methylchinoxalin- γ -carbonsäure, $C_{17}H_{14}O_3N_2$, scheidet sich aus verd. A. in sechsseitigen, bei 194° schm. Blättchen, aus Benzollsg. in Nadeln aus; ll. in A., Aceton, Eg. u. Chlf., etwas schwerer in Bzl., wl. in W., unl. in Ä. und Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotgelb, die in HCl und HNO_3 gelb gefärbt. Die mit NaOH neutralisierte Lsg. gibt mit Ag-, Hg- und Pb-Salzen amorphe Ndd. — $Ba(C_{17}H_{13}O_3N_2)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe, in h. W. l. Nadeln. — $Zn(C_{17}H_{13}O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Gelbe, in h. W. l. Nadeln. — Das α -p-Tolyl- β -keto- α,β -dihydro-p-methylchinoxalin, $C_{16}H_{14}ON_2$, kristallisiert aus verd. A. in schwach gelben Nadeln vom F. 170 – 171° ; sublimiert in Nadeln; ll. in A., Aceton, Bzl., Chlf., Eg. und Ä., wl. in W., unl. in Lg., l. in H_2SO_4 mit brauner Farbe, die beim Verd. durch Rot in Gelb übergeht.

Die aus dem Alloxanyl-o-amino-m-tolyl-p-tolylamin (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 542) dargestellte *p-Tolylamino-p-tolyliminoalloxansäure*, $C_{18}H_{18}O_4N_4 + H_2O$, wurde aus Aceton durch Lg. in hellgelben Blättchen abgeschieden; schm. bei 180° teilweise, erstarrt dann und schm. bei 248° von neuem; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, aufer in Lg. und k. W. — Die α -p-Tolyl- β -keto- α,β -dihydro-methylchinoxalin- γ -carbonsäure, $C_{17}H_{14}O_3N_2$, kristallisiert aus verd. A. in vierseitigen Blättchen; F. 193° ; ll. in A., Chlf., Eg., schwerer in Bzl., wl. in h. W., unl. in k. W., Ä. und Lg., l. in konz. Mineralsäuren. — $Ba(C_{17}H_{13}O_3N_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbliche, zu Warzen vereinigte Nadeln. — α -p-Tolyl- β -keto- α,β -dihydro-m-methylchinoxalin, $C_{16}H_{14}ON_2$. Schwach gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 173° ; ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl., Ä. u. Eg., wl. in W., unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe, die beim Verd. durch Rot in Gelb übergeht; l. in HCl u. HNO_3 mit gelber Farbe.

Das aus N-Methyl-o-phenylendiamin (o-Aminomethylanilin) erhaltene *Alloxanyl-methyl-o-phenylendiamin*, $C_{11}H_{10}O_3N_2 + 2H_2O$, wird aus Eg. in gelben, abgestumpften Nadelchen vom F. 224° ausgeschieden; unl. in W., Ä., Lg., wl. in A., Aceton und

Bzl., ll. in h. Eg.; l. in H_2SO_4 mit kirschroter, in HCl und HNO_3 mit gelbroter Farbe. — $(C_{11}H_{10}O_3N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 8H_2O$. Gelbe Nadeln. — Beim Kochen der Alloxanylverb. mit Acetanhydrid und Acetylchlorid entsteht die *Acetylverb.* der entsprechenden Alloxansäure (s. folgende Verb.), $CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N : C(COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; Nadeln aus Aceton-Lg.; zers. sich zwischen 265 und 270°; ll. in A., Aceton, Eg., wl. in Bzl., unl. in Lg. — Die aus der Alloxanylverb. gewonnene *Methylaminophenyliminoalloxansäure*, $C_{11}H_{12}O_4N_4$, wird aus Acetonlg. in Nadeln erhalten, färbt sich bei 110° gelb, schrn. bei 224°; l. in w. W., A., Ä., Aceton, Bzl. und Essigsäure; unl. in Lg., l. in konz. Mineralsäuren mit roter Farbe. — *α -Methyl- β -keto- α, β -dihydrochinoxalin- γ -carbonsäure*, $C_{10}H_8O_3N_2$. Gelbe Nadeln aus Aceton-Lg.; F. 174°; ll. in A., Bzl., Aceton, Eg. und Chlf., schwerer in W., unl. in Lg., l. in H_2SO_4 mit rotgelber, in HCl und HNO_3 mit gelber Farbe. — $Ba(C_{10}H_7O_3N_2) + 1\frac{1}{2}H_2O$. Warzenförmig angeordnete Nadeln. — *α -Methyl- β -keto- α, β -dihydrochinoxalin*, $C_9H_8ON_2$. Gelbliche Nadeln aus verd. Aceton; F. 122°; ll. in A., Aceton, Ä., Bzl., Chlf. u. Eg., wl. in h. W., unl. in Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelbgrün, die in HCl und HNO_3 gelb gefärbt. — Methyl-o-phenylendiamin (1,2 bzw. 3 g) und Methylalloxan (1,7 g) oder Dimethylalloxan (5 g) geben in absolut alkoh. Lsg. das *Methylamid* der eben beschriebenen *Methylketodihydrochinoxalin-carbonsäure*, $C_{10}H_7O_2N_2 \cdot NH \cdot CH_3$; gelbe Nadeln aus verd. A., F. 166°, ll. in Aceton, A., Chlf. u. Eg., wl. in Bzl., unl. in Ä. u. Lg., l. in H_2SO_4 mit kirschroter Farbe. Beim Kochen des Methylamids mit KOH entsteht die entsprechende Carbonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1314—26. 21/4. [24/3.] Berlin. Techn. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

Heinrich Wieland und Stephan Gambarjan, *Die Oxydation des Diphenylamins*. Bei der Einw. von Stickstoffdioxid auf aliphatische Alkylmagnesiumsalze bilden sich β, β -Dialkylhydroxylamine (WIELAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2315; C. 1903. H. 423); aus Phenylmagnesiumbromid und NO_2 entstanden dagegen unter Reduktion des Dioxids zu Stickstoff *Diphenylamin* und intensiv gefärbte, nicht näher charakterisierte Stoffe. — Nitrosobenzol addiert NO_2 zu einer hellgelben kristallinischen Substanz, die bei der Zerlegung mit W. das Nitrosoderivat regeneriert und wahrscheinlich ein *Oxoniumsalz* der Formel, $C_6H_5 \cdot N : O(Br) \cdot Mg \cdot C_6H_5$, ist. — Das von den Vf. gesuchte β, β -Diphenylhydroxylamin, $(C_6H_5)_2N \cdot OH$, hatte jedoch inzwischen noch an Interesse gewonnen, da es auf Grund der BAEYERschen Theorie über die Färbung organ. Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821) den Azoniumtypus $(C_6H_5)_2N^{\sim}$ repräsentierte, von welchem gewisse Analogien mit den vom Triphenylcarbinol abgeleiteten Carboniumverb. $(C_6H_5)_3C^{\sim}$ zu erwarten waren. Vf. versuchten deshalb, die Base durch *Oxydation von Diphenylamin* zu erhalten; die Rk. führte jedoch sowohl beim Schütteln der Benzollsg. mit PbO_2 , als auch beim Eintropfen einer 3%ig. Lsg. von $KMnO_4$ in die Acetonlg. der Base lediglich zu dem von CHATTAWAY und INGLE (J. Chem. Soc. London 67. 1090; C. 96. I. 251) aus Diphenylaminnatrium + Jod bereits erhaltenen *Tetraphenylhydrazin*, $(C_6H_5)_4N \cdot N(C_6H_5)_2$. — Dieses Hydrazin ist der Träger jener intensiven Farbenscheinungen, die in der qualitativen Analyse für den *Nachweis von Salpeter- und salpetriger Säure mit Diphenylamin + konz. Schwefelsäure* dienen. — Mit konz. H_2SO_4 färbt sich die reine Base im ersten Moment violett, dann sofort tiefblau; mit konz. HCl erhält man ebenfalls eine intensiv blaue, mit Eg. dagegen bei kurzem Erwärmen eine grüne, dann rotviolette Fl. Diese Farbenscheinungen sind auf eine vorangehende Spaltung des Tetraphenylhydroxylaminmoleküls zurückzuführen, bei welcher neben Diphenylamin Umwandsprodd. des β, β -Diphenylhydroxylamins eine Rolle spielen. Einen Einblick in die Natur dieser Derivate gewährt die Beobachtung, daß eine äther. Tetraphenylhydrazinlg. von äther. HCl zwar im ersten Augenblick intensiv dunkelgrün gefärbt wird, daß die Fl. sich aber rasch wieder

nahezu entfärbt, während Diphenylaminchlorhydrat ausfällt und die Base gelöst bleibt, die höchstwahrscheinlich *p*-Chlordiphenylamin, $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$, ist, entstanden durch Isomerisation des zunächst sich bildenden gefärbten Diphenylstickstoffchlorids, $(C_6H_5)_2N \cdot Cl$. — Die Einw. von Brom auf eine äther. Tetraphenylhydrazinlsg. nimmt anscheinend einen ganz entsprechenden Verlauf: zunächst B. eines tiefgrünen Stickstoffbromids, dann unter Umschlag der Nuance nach hellgelb Umlagerung in ein farbloses Diphenylaminderivat. — Werden im Tetraphenylhydrazin die *p*-Stellungen der C_6H_5 -Reste durch Methyl substituiert, d. h. wendet man an Stelle des Phenylderivates das *Tetra-p-tolyldiazin*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, an, so treten die Farbenrkk. mit SS. noch prägnanter auf. Diese Base wird schon in der Kälte durch Eg. unter Rotfärbung teilweise gespalten, und mit äther. HCl bildet sich eine tief rotviolette Fl., deren Färbung nur langsam unter Abscheidung von salzsaurem *Di-p-tolylamin* verblasst. Die farbgebende Substanz konnte hier in Form ihres $SnCl_2$ -Doppelsalzes (dunkelrote Kristalle) isoliert werden, war aber nicht zur Analyse zu bringen, da sie durch W. momentan zers. wird.

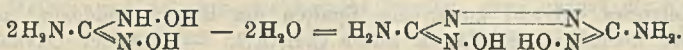
Das Auftreten von Färbungen ist bei den Tetraarylhydrazinen an die Ggw. starker SS. gebunden; schwächere SS. spalten zwar ebenfalls, aber ohne B. gefärbter Produkte; bei Anwendung von Phenol scheint neben Diphenylamin *Triphenylhydroxylamin*, $(C_6H_5)_3N \cdot O \cdot C_6H_5$, aufzutreten. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eg. lieferte Tetraphenylhydrazin durch eine Addition von H_2 Diphenylamin. — Unter der Einw. von konz. H_2SO_4 erleidet das Tetraphenylhydrazin gleichzeitig eine partielle Umlagerung in *N,N-Diphenylbenzidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$; mikrokristallinisches Pulver; F. 232—234°; färbt sich in Eg. mit $K_2Cr_2O_7$ tiefblau und mit $FeCl_3$ grüngelb; die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen, sowie beim Zufügen von Nitrit blau. — Das gleiche Benzidinderivat hat KADIERA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3575; C. 1905. II. 1726) durch Oxydation des Diphenylamins mit h. rauchender H_2SO_4 erhalten; seine Auffassung, daß es sich hier um eine einfache Aboxydation der beiden *p*-ständigen H-Atome handelt, dürfte allerdings durch die Annahme zu ersetzen sein, daß der Weg über das Tetraphenylhydrazin führt. — Vf. hofften, den Mechanismus der Umlagerung aufklären zu können durch Kondensation der beiden möglichen Spaltstücke des Tetraphenylhydrazins: Diphenylamin und *p*-Oxydiphenylamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, welches letzteres aus primär entstandendem Diphenylhydroxylamin durch Umlagerung hervorgehen sollte. Bei Ausführung der Rk. in konz. H_2SO_4 blieb das Diphenylamin jedoch unverändert und die Oxybase ging in die *p*-Oxydiphenylamin-*m*-sulfosäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$, über, die aus ihren alkal. Lsgg. durch Essigsäure in Schüppchen gefällt wird. F. (nach Umkristallisieren aus W.) 290—291° unter Aufschäumen; zl. in h. W., unl. in organischen Solvenzien; die wss. Lsg. färbt sich mit Oxydationsmitteln intensiv rot und reduziert $AgNO_3$ zu Metall, sowie FEHLINGsche Fl. in der Wärme. — Das *p*-Oxydiphenylamin ist im Gegensatz zum Diphenylamin schon in verd. SS. l.; das in Form von Hydroxyl eingeführte Sauerstoffatom hat also basifizierend gewirkt. — Im Gesamtcharakter des Tetraphenylhydrazins zeigt sich eine gewisse Ähnlichkeit mit dem *Triphenylmethyl*, die hauptsächlich in der ungesättigten Natur beider Moleküle zum Ausdruck kommt; während aber der KW-stoff sowohl Sauerstoff als auch Halogene addiert, ist das Aufnahmevermögen der N-Atome in der Base auf säurebildende Atome und Gruppen beschränkt.

Um zu prüfen, ob sich ähnliche Vorgänge wie bei der Oxydation des Diphenylamins auch bei anderen Basen wiederfinden, haben Vf. das analog konstituierte *Carbazol*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \end{matrix} C_6H_4$, mit PbO_2 u. $KMnO_4$ behandelt; das Imin blieb hierbei aber unverändert. Mit Nitrit färbt sich seine Lsg. in konz. H_2SO_4 grün. — Beim Stickstoff liegen die Verhältnisse bezüglich der Reaktionsfähigkeit gerade umgekehrt

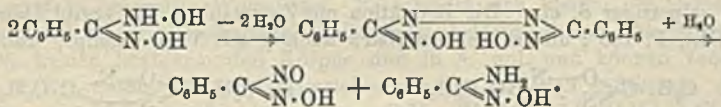
wie beim Kohlenstoff: Die Iminogruppe ist im Diphenylamin stark reaktiv und im Carbazol ziemlich passiv, die Methylengruppe dagegen erweist sich im Fluoren aktiv und im Diphenylmethan träge. — Wie Vf. darlegen, stehen diese Unterschiede durchaus im Einklang mit der THIELESchen Betrachtung der Affinitätswerte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1499—1506. 21/4. [26/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

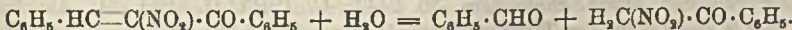
Heinrich Wieland und Hugo Bauer, *Über Benznitrosolsäure*. Nach Beobachtungen von WIELAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1445; C. 1905. I. 1375) spaltet das *Dioxyguanidin* bei der Einw. von Alkalien W. ab und geht in einen Azokörper über:



Eine analoge Rk. ist jetzt bei dem *Benzoylamidoxim* von LEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2126; C. 98. II. 811) aufgefunden worden; auch hier bildet sich unter dem Einfluß von Ammoniak oder fixen Alkalien glatt ein unbeständiger Azokörper; im Gegensatz zum weiter oben formulierten *Azodicarbonamidoxim* zerfällt dieser Azokörper jedoch nicht unter N-Entw., sondern er erleidet nach vorübergehender Anlagerung von H₂O an die Stickstoffdoppelbindung eine hydrolytische Spaltung in *Benzamidoxim* und *Benznitrosolsäure*:

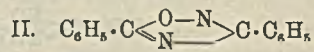
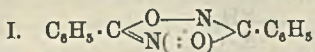


Die von LEY in Bezug auf das Verhalten seines Oxyamidoxims gegen Alkalien gemachten Angaben sind nur für NH₃ und sehr verd. Alkali richtig; trägt man die Substanz in 20%ig. NaOH ein, so erhält man eine intensiv rote Lsg., deren Nuance sich beim Erwärmen unter N-Entw. in grün verändert; verd. man die Fl., so zeigt sich die von LEY beobachtete, auf B. des Benznitrosolsäuresalzes beruhende Blaufärbung nach kurzem Stehen, bezw. sofort beim Erwärmen. Starkes, die hydrolytische Dissociation eindämmendes Alkali begünstigt mithin die Beständigkeit des Azosalzes. — Die gleichzeitige Oxydation und Reduktion von Hydroxylaminresten: 2·NH(OH) = ·NO + ·NH₂ + H₂O entspricht in der Kohlenstoffreihe der Überführung aromatischer Aldehyde in den Alkohol und die Säure von gleicher C-Zahl, während die Wrkg. des NH₃ auf die Azogruppe im Verhalten der C : C-Doppelbindung des Benzalnitroacetophenons gegen das gleiche Reagens (WIELAND, LIEBIGS Ann. 328. 187; C. 1903. I. 996) ihr Analogon findet:

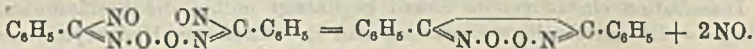
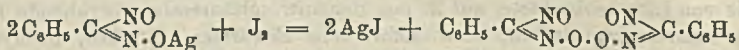


Bei der *Darst. des Benzoylamidoxims* erzielt man mehr als 50% des Ausgangsmaterials, wenn man *Benzamidoxim* nach der Vorschrift von WERNER u. BUSS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2197) mit Chlor behandelt, die Lsg. des entstehenden *Benzhydroximsäurechlorids*, C₆H₅·C(Cl) : N·OH, im Vakuum eindampft, die Kristalle vom Öl absaugt, mit Hydroxylamin umsetzt u. den beim Einengen hinterbleibenden Rückstand mit wenig W. verreibt. — Zur Gewinnung des Ag-Salzes der *Benznitrosolsäure* werden dann 5 g Oxyamidoxim in Ä. gel. u. mit 8%ig. NH₃ 1/2 Stde. geschüttelt; aus der verd., auf 0° abgekühlten Lsg. des so erhaltenen NH₄-Salzes fällt AgNO₃ das Ag-Salz der Nitrosolsäure in rosenroten Nadeln der Zusammensetzung C₇H₆O₂N₂Ag + NH₃. Ausbeute: mehr als 50% der Theorie. Im auffallenden Licht dunkelrote, in der Durchsicht amethystfarbene Kristalle aus stark verd.

Ammoniak; zers. sich im Röhrchen bei 94° unter Abscheidung von Ag, verpufft auf dem Pt-Blech; im Exsikkator 2—3 Wochen haltbar; beim Erhitzen für sich oder durch Kochen mit W. tritt Zerfall in NH₃, Ag, NO₂ und *Benzonitril* ein; das Salz zeigt die LIEBERMANNsche Rk., macht aus HJ Jod frei und diazotiert salzsaure Anilinlg.; in starkem Ammoniak löst es sich zum blauen NH₄-Salz; beim Alkylieren ergab sich kein positives Resultat. — Das tiefblaue K-Salz und das dunkelbraune Cu-Salz zers. sich bald. — Übersättigt man eine mit Ä. überschichtete Lsg. des NH₄-Salzes mit Essigsäure, so geht die *freie Benznitrosolsäure* mit grüner Farbe in den Ä. über, aber schon beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum tritt Zerfall unter Entw. von Stickstoffoxyden ein. — Durch H₂S werden die Lsgg. des NH₄-Salzes rasch entfärbt unter quantitativer B. von *Benzamidoxim*, C₆H₅·C(NH₂):N·OH. Letzteres entsteht auch beim Spalten des Benzoxamidoxims mit NH₃, neben einer höchst unbeständigen *Säure* C₇H₇O₃N₃. — Bei der Oxydation der Nitrosolsäure erhält man eine blutrote Fl., in welcher das *NH₄-Salz der Benznitrosolsäure*, C₆H₅·C(NO₂):N·O(NH₄), vorhanden sein dürfte. — Wird zu einer Lsg. von Salzen der Nitrosolsäure nur soviel S. zugegeben, daß die blaue Färbung eben noch bestehen bleibt, so gewinnt man etwa 60% der Theorie eines *dimolekularen Anhydrids der Benzhydroxamsäure*, welches Vf. als *Dibenznylloxazoxim* (I.) auffassen. Federförmige, hellgelbe Tafeln oder Blättchen aus Lg.; F. 130—131° unter Zers.; ll. in A., Bzl., Chlf., schwerer in Ä., Lg.; färbt sich mit FeCl₃ langsam rot; durch Kochen mit Alkalien oder SS. tritt Spaltung unter B. von Benzonitril, Benzoesäure u. salpetriger S. ein. Die Reduktion mit Zinkstaub + Eg. ergibt *Dibenznylazoxim* (II.), F. 108°; unzers. sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf; unl. in SS.

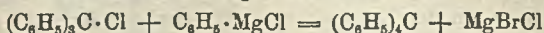


und Alkalien. — Bei der Einw. von Jod auf das Ag-Salz der Nitrosolsäure wird das Metall als AgJ herausgespalten; das sich bildende offene Peroxyd verliert aber alsbald 2 Mol. NO u. liefert die theoretische Menge *Diphenylglyoximperoxyd*, dem nur Spuren eines stechend riechenden Öles anhaften:

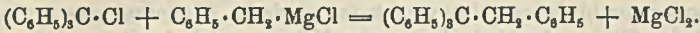


(Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1480—88. 21/4. [26/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

M. Gomberg u. L. H. Cone, *Über Triphenylmethyl*. (III. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2447; C. 1905. II. 624.) Da die Frage nach der Konstitution des Triphenylmethyls eng mit dem Problem zusammenhängt, ob hochphenylierte Äthanderivate existenzfähig sind oder nicht, haben Vf. das *Triphenylmethylbromid* mit *Magnesium* behandelt, um das erwartete Derivat dann mit Benzophenon etc. in Rk. zu bringen. Da sie jedoch — abweichend von SCHMIDLIN (S. 1022) — kein aktiviertes, sondern gewöhnliches Mg anwandten, wirkte dieses Metall — ähnlich dem Zn und Ag — lediglich chlorabspaltend: es bildete sich *Triphenylmethyl*, welches hinzutretende Luft in das *Peroxyd*, (C₆H₅)₃C·O·O·C(C₆H₅)₃, umwandelte. — Verss., aus *β-Benzopinakolin* und C₆H₅·MgBr das Pentaphenyläthan zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl. — Es zeigte sich dann aber, daß Triphenylmethylchlorid auf Phenylmagnesiumbromid ganz analog wie die Acylchloride, d. h. nach der Gleichung:



reagiert. Die Ausbeute an *Tetraphenylmethan* war allerdings nur klein, immerhin ist das neue Verf. den bisher bekannt gewordenen an Bequemlichkeit erheblich überlegen. — Das ungünstige Ergebnis ist durch die „sterische Hinderung“ zu erklären: 3 bereits an einem C-Atom haftende Phenylgruppen verhindern den Eintritt einer vierten. Trennt man jedoch den einzuführenden C_6H_5 -Rest von dem Centralkohlenstoffatom durch Dazwischenschieben einer Methylengruppe, so vollzieht sich die gewünschte Kuppelung völlig quantitativ. Aus Benzylmagnesiumchlorid und Triphenylmethylchlorid wurde das gesuchte *asymm. Tetraphenyläthan* ohne Schwierigkeit erhalten:



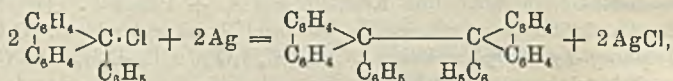
Mit Methyl- und Äthylmagnesiumjodid konnten ganz ebenso die Verbb. *1,1,1-Triphenyläthan* und *-propan* dargestellt werden. — Schwieriger gestaltete sich die Umsetzung des Triphenylmethylchlorids mit dem Mg-Derivat des *Diphenylbrommethans*, $(C_6H_5)_3C \cdot Cl + (C_6H_5)_2CH \cdot MgBr = (C_6H_5)_3C \cdot CH(C_6H_5) + MgBrCl$; doch konnte auch hier schließlich ein KW-stoff gewonnen werden, der das gesuchte *Pentaphenyläthan* sein dürfte.

Läfst man eine Bzl.-Lsg. des Triphenylmethylchlorids zu einer äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. hinzuzufliessen, so ruft jeder einfallende Tropfen eine gelbe, wahrscheinlich von Triphenylmethyl herrührende Färbung hervor; das Gemisch wird dann (nach Verdrängung der Luft durch H oder N) einige Stunden erwärmt und hierauf in bekannter Weise zers. Es scheidet sich hierbei ein Gemenge von *Triphenylmethan*, *Triphenylcarbinol*, *Triphenylmethylperoxyd* und *Tetraphenylmethan* ab. Die beiden letztgenannten Körper sind in Ä. unl. und können voneinander mittels w. Bzl. geschieden werden, welches nur den KW-stoff aufnimmt. Ausbeute 5—10%. — *1,1,1,2-Tetraphenyläthan*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl + (C_6H_5)_3C \cdot Cl$; durchsichtige, wahrscheinlich monokline Kristalle aus Ä. + PAe.; F. 144°; wl. in A., Ä.; bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. entstand *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3C \cdot OH$. — *1,1,2-Triphenyl-1-p-chlorphenyläthan*, $(C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl + p$ -Chlortriphenylmethylchlorid; Kristalle aus A., PAe. oder Ä.; F. 156°. — Das aus *Chlorbenzol* und *Tetrachlorkohlenstoff* nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. entstehende *Trichlortriphenylmethylchlorid* ist nicht, wie Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1635; C. 1904. I. 1647) annahm, die *p-Verb.*, es enthält vielmehr nur kleine Quantitäten dieser inzwischen von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 587; C. 1905. I. 823) in reiner Form dargestellten Substanz u. besteht im wesentlichen aus dem *o,p',p''-Derivat*. — Auch letztere Chlorverb. läfst sich glatt mit Benzylmagnesiumchlorid umsetzen; das Produkt ist das *1-Phenyl-2-o-chlorphenyldi-2,2-p-chlorphenyläthan*, $(C_6H_4Cl)_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Kristalle aus A. oder Essigester; F. 140°. — Bringt man CCl_4 mit *Brombenzol* nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. zur Umsetzung, so ist das Mengenverhältnis der resultierenden Isomeren gerade das Umgekehrte wie beim Chlorbenzol: neben viel *Tri-p-bromphenylmethylchlorid* entsteht nur wenig des *o,p',p''-Derivats*. — Ersterer Bromkörper lieferte mit Benzylmagnesiumchlorid — wiederum in quantitativer Menge — das *1,1,1-Tri-p-bromtetraphenylmethan*, $(C_6H_4Br)_3C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Kristalle aus Ä.; F. 201°; 1 g l. sich in etwa 250 ccm Ä. — Die Tetraphenyläthanabkömmlinge aus den folgenden Verbb.:

	<i>-chlormethan</i>	<i>-carbinol</i>
<i>Di-p-chlortriphenyl-</i>	flüssig	F. 87°
<i>Di-p-bromtriphenyl-</i>	F. 100°	F. 110°
<i>o,p'-Dichlortriphenyl-</i>	F. 107—109°	—
<i>o-Chlortriphenyl-</i>	F. 133°	F. 91°

sollen erst später beschrieben werden.

Das von KUNTZE-FECHNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 472; C. 1903. I. 638) aus Triphenylbrommethan u. Zinkmethyl gewonnene 1,1,1-Triphenyläthan, $(C_6H_5)_3C \cdot CH_3$, entstand auch, als Vf. Triphenylchlormethan mit einer äth. Methylmagnesiumjodidlsg. zusammenbrachten, und zwar mit theoretischer Ausbeute; Nadeln aus A.; F. 94—95°. — Das aus Triphenylchlormethan und Äthylmagnesiumjodid erhaltene 1,1,1-Triphenylpropan, $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_3$, konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. — Bei der Einw. von molekularem Silber auf Diphenylbrommethan bildete sich — gleichgültig, ob der Zutritt von Luft unmöglich gemacht wurde oder nicht — 1,1,2,2-Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$; zwei Phenylgruppen üben also beim Zusammenschluss von Methylen keine sterische Hinderung aus — im Gegenteil zeigt das Diphenylmethyl eine grofse Neigung, sich in dieser Art zu kondensieren. — Gelangt Mg auf eine äther. Lsg. der Bromverb. $(C_6H_5)_2CHBr$ zur Einw., so kommt die B. des Mg-Derivats bald zum Stillstand, da sich das in Ä. wl. symm. Tetraphenyläthan auf dem Metall abscheidet u. dieses vor weiterem Angriff schützt; wendet man jedoch den Kunstgriff an, dem reagierenden Gemisch von vornherein Triphenylchlormethan hinzuzufügen, u. benutzt ferner an Stelle von gewöhnlichem das BAEYERSche aktivierte Mg, so erhält man nach mehrstünd. Erwärmen einen kristallinischen Nd., der nach dem Behandeln mit W. und HCl, Lösen in Bzl. und Füllen mit PAe. die Zus. des Pentaphenyläthans, $(C_6H_5)_5C \cdot CH(C_6H_5)_2$, hat. Wahrscheinlich monokline Tafeln aus PAe., die bei 165° erweichen, aber erst bei 175 bis 180° völlig geschm. sind; ll. in CS_2 , Bzl., wl. in Ä., swl. in A. u. PAe.; scheint nicht mit Brom zu reagieren, doch sollen die Verss. in dieser Richtung noch fortgesetzt werden, da man aus Pentaphenylbromäthan + $C_6H_5 \cdot MgBr$ das bisher vergeblich gesuchte Hexaphenyläthan synthetisieren könnte. — Dagegen gelang es, das Phenylbiphenylchlormethan in Bzl.-Lsg. mit molekularem Ag umzusetzen und so einen KW-stoff $C_{38}H_{36}$ zu gewinnen:



der nur 4 H-Atome weniger enthält als das Hexaphenyläthan. Kristalle; F. 193°; wl. in Benzol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1461—70. 21/4. [März.] Ann. Arbor.)

STELZNER.

A. Kliegl, *Über die Nitroderivate des Tetramethyldiaminobenzophenons*. Nach Unterss. von NOELTING und COLLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 261) tritt bei der Nitrierung von Basen mittels HNO_3 in Ggw. von viel konz. H_2SO_4 die Nitrogruppe vorwiegend in m-Stellung. Wie der Vf. an den Nitrierungsprodd. des MICHLERSchen Ketons, $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2CO$, zeigt, hat diese Annahme keine allgemeine Gültigkeit. Nach dem angegebenen Verf. liefert das Keton (NATHANSON und MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1883; GRIMAU, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 609; C. 98. II. 481) ein Mono- und ein Dinitroderivat, von denen das letztere durch GRIMAU auf Grund obiger Annahme als 2,2'-Dinitro-4,4'-tetramethyldiaminobenzophenon angesprochen wurde. — Nach den Unterss. des Vfs. geht die Dinitroverb. aus der Mononitroverb. hervor; letztere kann zu einer Aminoverb. reduziert, und diese nach der Acetylierung, bezw. Benzoylierung in die entsprechenden Tetramethyltriaminobenzhydrole übergeführt werden. Diese Benzhydrole mußten, die Richtigkeit der GRIMEAUXschen Annahme vorausgesetzt, mit den im DRP. 79250 beschriebenen Verb. identisch sein. Bei der Nachprüfung des in der Patentschrift angegebenen Verf. konnte jedoch das 2-Acetamino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylmethan mit PbO_2 und Essigsäure (vergl. ROSENSTIEHL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 273; MÖHLAU, HEINZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 359; C. 1902. II. 587) nicht ohne weiteres zum Benzhydrol oxydiert werden. Dieses wurde aus der genannten

Acetylverb. durch Oxydation zu dem entsprechenden Benzophenonderivat erhalten, welches beim Verseifen das 2-Amino-4,4'-tetramethyldiaminobenzophenon u. bei der Reduktion das 2-Acetamino-4,4'-tetramethyldiaminobenzhydrol (DRP. 79250) gab. Die hier erhaltenen Prodd. waren von den aus dem MICHLERSchen Keton gewonnenen verschieden. Demnach sind die aus dem Keton dargestellten Nitroderivate als *3-Nitro-* u. *3,3'-Dinitro-4,4'-tetramethyldiaminobenzophenon* (CONSONNO, Gaz. chim. ital. **34**. I. 386; C. 1904. II. 110) anzusprechen.

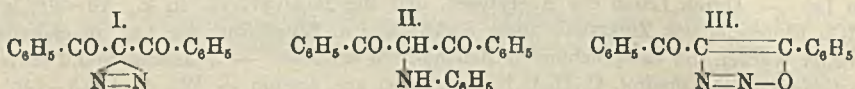
26,8 g MICHLERSches Keton wurden in 200 g konz. H_2SO_4 mit einem Gemisch von 9,5 g, bezw. 19,1 g 66%ig. HNO_3 und 10,5 g, bezw. 20,9 g konz. H_2SO_4 bei 0° nitriert und die durch Eiswasser und Na_2CO_3 gefällten Nitroverbb. in bekannter Weise gereinigt. — Das von NATHANSON u. MÜLLER (l. c.) bei der Reduktion des Tetramethyldiaminonitrobenzophenons erhaltene Prod. ist als ein Gemisch verschiedener Reaktionsprodd. anzusehen. — Das *3-Amino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylketon*, $C_{17}H_{21}ON_3$, wird durch Zutropfen einer Lsg. von 31,3 g des Nitroketons in 60 ccm HCl (D. 1,19) zu einer Lsg. von 70 g $SnCl_2$ in 30 ccm HCl (D. 1,19) bei -5 bis $+5^\circ$, und Zerlegung des ausgeschiedenen Sn-Salzes in wss. Lsg. mit eiskalter NaOH erhalten. Fläche, an beiden Seiten zugespitzte oder abgedachte dunkelgelbe Prismen aus A., Bzl. oder Aceton; F. 138,75—139°; ll. in Chlf. und Eg., wl. in Ä., swl. in Lg., in der Wärme ll. in A., Bzl. und Aceton. — *Oxim*, $C_{17}H_{21}ON_4$. Gelbe Nadeln, sintert von 192° an, schm. bei $194,5$ — $196,5^\circ$; wl. in sd. A., ll. in Eg., etwas weniger in Chlf., swl. in Ä., Bzl. und CCl_4 , fast unl. in Lg.; regeneriert beim Kochen mit 10%ig. HCl das Aminoketon. — Die aus dem Aminoketon und Acetanhydrid erhaltene *Acetylverb.*, $C_{19}H_{25}O_2N_3$, wird in gelben, pyramidenförmigen Kristallen erhalten und aus 70% A. umkristallisiert; F. 153,5 bis $154,5^\circ$; sl. in Eg., Chlf. und Bzl.; weniger in Essigester; wl. in w. Aceton, swl. in Ä. und Lg.; wird beim Erhitzen mit HCl leicht verseift. — Die nach SCHOTTENBAUMANN dargestellte *Benzoylverb.*, $C_{24}H_{29}O_2N_3$, kristallisiert in gelben Täfelchen aus viel A.; schm. nach vorherigem Sintern bei ca. $190,5$ — $192,5^\circ$, wl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, aufer in Chlf. und h. Eg., swl. in Ä., kaum l. in Lg. — Durch Lösen der Acetylverb. und der Benzoylverb. in k., 10—20%ig. HCl, Eintragen von Zinkstaub unter Eiskühlung u. Eingießen der Lsg. in eiskalte NaOH wurden die entsprechenden Benzhydrole erhalten. — *3-Acetamino-4,4'-tetramethyldiaminobenzhydrol*, $C_{19}H_{25}O_2N_3$. Prismen aus Aceton + W., F. $145,5$ — 146° ; sl. in Chlf., swl. in Ä. und h. Lg., sonst sl. in der Wärme. Die Eg-Lsg. färbt sich beim Erwärmen blau. — *3-Benzoylamino-4,4'-tetramethyldiaminobenzhydrol*, $C_{24}H_{29}O_2N_3$. Undeutlich prismatische Kristalle aus A. oder Aceton + W., F. $180,5$ bis $181,5^\circ$; zwl. in h. A., etwas leichter in w. Aceton, Bzl. und Essigester, swl. in Ä. und Lg., zl. in Chlf.

Eine mit HCl gesättigte Lsg. von 140 g $SnCl_2$ in 100 ccm A. gibt mit einer Lsg. von 35,4 g *Tetramethyldiaminodinitrobenzophenon* in 300 ccm mit HCl gesättigtem A. nach dem für das Monoderivat angegebenen Verf. das *3,3'-Diamino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylketon*, $C_{17}H_{21}ON_4$; goldgelbe Tafeln aus w. A. oder Essigester; F. 145 — $145,5^\circ$; gelbliche, Kristallbenzol enthaltende prismatische Stäbe aus Bzl. oder Bzl. + Lg.; ll. in Chlf. oder Eg., in der Wärme in A. u. Essigester, zl. in Aceton, wl. in Ä., swl. in Lg. — *Oxim*, $C_{17}H_{21}ON_5$ + C_6H_6 ; seidenglänzende Nadelchen aus Bzl.; schm. benzolfrei nach vorherigem Sintern bei 168° unter Verfärbung; wl. in Ä., kaum l. in Lg. und CCl_4 . — *Benzoylverb.*, $C_{23}H_{29}O_2N_4$. Langgestreckte, gelbliche Täfelchen aus Eg., schm. nach vorherigem Sintern bei $199,5$ bis 201° ; ll. in Chlf. und h. Eg., wl. in A. und Aceton, unl. in Ä., Bzl. und Lg.

Das *2-Amino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylmethan* (ULLMANN, MARIC, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4315; C. 1902. I. 323) gibt mit Acetanhydrid die *Acetylverb.* der Base (DRP. 79250), $C_{19}H_{25}ON_3$; Nadelchen aus A., Aceton, Essigester oder

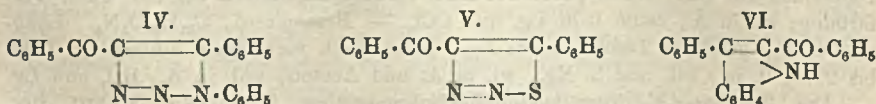
Bzl. + Lg., F. 138° (BAYER & Co. 136°), sl. in Eisessig und Chloroform, swl. in Äther und Ligroin. — *Tetramethylhydriaminodiphenylmethane* (JACKSON, CLARKE, S. 29 u. 1549) vereinigen sich mit *Chloranil* in der Kälte zu indigoblaunen, unbeständigen Additionsprodd., liefern in der Wärme mit dem gleichen Reagens Benzophenone. — Bei $\frac{1}{2}$ -1-sdg. Kochen von 10 g des zuletzt beschriebenen Acetyl-derivats mit 250 g A. und 16 g Chloranil und Einengen der Lsg. wird das *2-Acet-amino-4,4'-tetramethylhydriaminodiphenylketon*, $C_{16}H_{28}O_2N_2$, erhalten; citronengelbe, prismatische Stäbchen aus A., Aceton oder Bzl. + Lg.; F. 162,25°; sl. in Chlf., Eg., beim Erwärmen in A., Bzl., Aceton u. Essigester; swl. in Ä. und Lg. — Das aus ihrer Acetylverb. durch Kochen mit 10%ig. HCl dargestellte *2-Amino-4,4'-tetra-methylhydriaminobenzophenon*, $C_{17}H_{21}ON_2$, kristallisiert aus Benzol in gelben Nadeln, aus A. in verwachsenen Spießeln; schm. bei 205,5°; zll. in Chlf. und Eg., swl. in Ä. und Lg., sonst auch in der Wärme zwl.; gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid die Acetylverb. — Das aus der *Acetylverb.* durch Reduktion erhaltene *2-Acetamino-4,4'-tetramethylhydriaminobenzhydrol*, $C_{19}H_{26}O_2N_2$, kristallisiert aus A. in dreieckigen Täfelchen, aus Aceton + W. in Spießeln, beginnt sich bei ca. 165—169° unter Grünfärbung zu zers; zl. in w. Chlf. und unter Blaufärbung in w. Eg., swl. in Bzl. und Ä., fast unl. in Lg., wl. in A., Aceton u. Essigester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1266—75. 21/4. [22/3.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

Heinrich Wieland und Siegfried Bloch, *Zur Diazotierung des Dibenzoyl-methans*. Bei der Einw. von Salpetrigsäuregas auf *Dibenzoylmethan* haben Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1524. 2524; C. 1904. I. 1608; II. 335) — neben dem Bisnitrosoderivat und Diphenyltriketone — eine Verb. erhalten, in welcher sie das *Dibenzoyldiazomethan* (I.) vermuteten. Für diese Auffassung sprach vor allem die Beobachtung, daß der Körper mit Anilin in der für echte Diazoverbb. charakteristischen Weise unter N-Entw. und B. von Dibenzoylanilinomethan (II.) reagierte; dagegen erschien seine Passivität gegen Jod und seine relativ geringe Empfindlichkeit gegen SS. schon damals auf das Vorliegen eines isomeren Diazoanhydrids (III.)



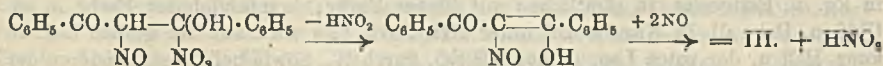
hinzuweisen, wenn auch zu erwarten war, daß eine so konstituierte Substanz mit Anilin ein Triazol (IV.) liefern sollte (WOLFF, LIEBIGS Ann. 325. 129; C. 1903. I. 642). — Da das „Dibenzoyldiazomethan“, wie inzwischen ermittelt wurde, mit H_2S jedoch quantitativ des Thiobiazol (V.) ergibt, so muß es Formel III. haben, u. das abweichende Verhalten gegen Anilin ist nur durch die Annahme zu deuten, daß bei dieser Rk. sich intermediär der echte Diazokörper I. bildet. — Auffallend bleibt immerhin, weshalb bei der Einw. des Anilins sich die Dibenzoylmethankette intakt erhält, während NH_3 u. Alkalien schon in der Kälte einen Benzoylrest absprengen.

Mit ersterem entstehen *Diazoacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}$, und Benzoesäure, mit alkoh. Kali K-Benzolat u. eine blutrote Lsg., in welcher wahrscheinlich das K-Salz einer Bisdiazoverb. enthalten ist, aus welcher CO_2 die freie S. in gelben Flocken



fällt. — Die *Konstitution des Anilinderivats* ließ sich durch Darst. einer *Nitrosoverb.* $C_{31}H_{16}O_3N_2$ (gelbe, kristallinische M.; F. 92° unter Zers.; sl., außer in W.

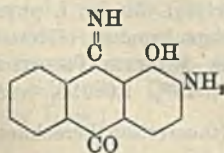
und Lg.), sowie durch die B. eines Indols VI. beim Zusammenschmelzen mit Anilinchlorhydrat als der Formel II. entsprechend beweisen. — Die frühere Annahme der Vff., daß bei der B. der Diazoverb. aus Dibenzoylmethan *untersalpêtrige Säure* mitgewirkt haben könnte, ist irrtümlich, denn es gelang nicht, diese S. mit sonst sehr reaktionsfähigen *Methylenderivaten*, z. B. Dibenzoylmethan, Benzoylacetone, Acetessigester etc., zur Umsetzung zu bringen. — Hiernach dürfte durch Dissoziation von N_2O_5 entstehendes *Stickoxyd* das wirksame Agens gewesen sein u. auf die Enolform des primär sich bildenden Nitrosoderivats eingewirkt haben:



Die Rk. würde dann z. B. der Umwandlung des Nitrosobenzols in Diazobenzol (BAMBERGER, Ber. Dtsch. ehem. Ges. 30. 508; C. 97. I. 762) entsprechen. Eine Andeutung, daß die für obige Erklärung des Reaktionsverlaufes erforderliche *Isomerisation des Isonitrosodibenzoylmethans zum Nitrosoenol* tatsächlich eintritt, bietet die Beobachtung, daß beim Eintragen des ersteren in 20%ig. NaOH tief dunkelrote Tröpfchen einer Na-Verb. ausfallen, die nach ganz kurzer Zeit in das normale hellgelbe Salz übergehen.

Hält man bei der Darst. des nunmehr als *Dibenzoylmethandiazoanhydrid* oder *Phenylbenzoylfurodiazol* zu bezeichnenden „Dibenzoyldiazomethans“ die früher angegebenen Bedingungen genau inne, so steigt die Ausbeute bis auf etwa 30% des Diketons. — Die Umwandlung in das *Phenylbenzoylthioiazol* (V.) gelingt quantitativ, wenn man in eine alkoh. Lsg. von 1 g Diazoanhydrid + 0,5 g NH_4 -Sulfid ca. 1 Stunde H_2S einleitet und nach einiger Zeit die entstehende Fällung durch Wasserzusatz vervollständigt. Schüppchen aus A., die in Lsg. haltbar sind, sich am Licht aber sofort violett färben; F. 90–91°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1488 bis 1491. 21/4. [26/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

B. Scholl u. M. Parthey, *Über die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Alizarin*. Die von PERGER (J. f. pr. Chem. [2] 18. 133) aus Alizarin und NH_3 erhaltene und als 1,2-Diaminoanthrachinon angesprochene Verb. haben NOELTING u. WORTMANN (S. 1024) als *1-Amino-2-oxyanthrachinonimid* aufgefaßt. Nach bereits vor 3 Jahren von den Vff. (vgl. PARTHEY, Diplomarbeit, Karlsruhe 1903) angestellten Verss. kommt dieser Verb. die Zus. eines *1-Oxy-2-aminoanthrachinonimids* (s. neben-



stehende Formel) aus folgenden Gründen zu. Sie gibt ein Acetylderivat. Sie ist unl. in NH_3 , l. in Alkalien und SS. und wird beim Neutralisieren dieser Lsgg. unverändert abgeschieden, zeigt also die Eigenschaften eines Aminophenols. Mit sd. W., sowie beim Erhitzen mit Alkalien oder SS. liefert sie neben NH_3 1-Oxy-2-aminoanthrachinon, mit sd. Eg. dessen Acetylderivat, mit Äthylnitrit 1-Oxyanthrachinon. — Das von LIEBERMANN u. TROSCHE (LIEBIGS Ann. 183. 209) aus Alizarin und Ammoniak erhaltene „*Ammoniumsalz des Alizarinimids*“ ist gleichfalls das *1-Oxy-2-aminoanthrachinonimid*, das „*Alizarinimid*“, das *1-Oxy-2-aminoanthrachinon*. — Das von LIEBERMANN u. O. FISCHER (LIEBIGS Ann. 183. 218) als *Diaminochrysophansäure* oder *Chrysophansäureimidammoniak* beschriebene Prod. $C_{16}H_{12}O_2N_2$ ist als *Imido-chrysophansäureamid* (*Aminooxymethylanthrachinonimid*), $CH_2 \cdot C_{14}H_8(CO)(C:NH)(OH)$ (NH_2) aufzufassen.

Nach der von PERGER für das vermeintliche 1,2-Diaminoanthrachinon gegebenen Darstellungsvorschrift kann das 1-Oxy-2-aminoanthrachinonimid nicht erhalten werden,

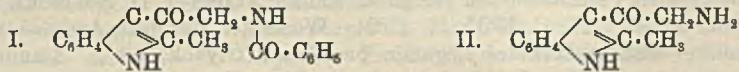
da die Reaktionstemperatur (170°) etwa 20° oberhalb der Grenze liegt, bei der sich die genannte Verb. weiter umzusetzen beginnt. Das 1-Oxy-2-amionanthrachinonimid entsteht bei 5-stündigem Erhitzen von 20 g Alizarin mit 120 ccm 52%ig. NH₃ in mehreren Röhren auf 140°; das Reaktionsprod. wird durch Waschen mit konz. NH₃ u. A. und Auskochen mit A. gereinigt u. aus dem Rückstande durch erschöpfende Extraktion mit sd. absol. A. und Eindampfen der alkoh. Lsgg. das Imid in metallglänzenden Kristallen erhalten. Es beginnt bei 250° NH₃ zu entwickeln, schm. bei ca. 280°, ist unl. in CS₂ u. Lg., swl. auch beim Erwärmen in W., A., Ä., leichter in Eg. u. Essigester, in sämtlichen mit blauer Farbe; l. mit violetter Farbe in sd. Chlf. u. Bzl., zll. in Nitrobenzol unter NH₃-Entw. Es wird aus der gelben Lsg. in konz. HCl u. der roten Lsg. in konz. H₂SO₄ durch W., sowie beim Neutralisieren der fuchsinroten NaOH-Lsg. unverändert gefällt. — C₁₄H₉O₃N₃ · K + CH₃ · OH. — Die Acetylverb., C₁₄H₉O₃N · NH · COCH₃, wurde durch 1-stdg. Kochen des Imids mit Acetanhydrid als Kristallpulver erhalten, beginnt bei 225° sich zu zers. — Bei 3-stdg. Kochen des Imids mit Eg. entsteht das 1-Oxy-2-acetaminoanthrachinon, C₁₆H₁₁O₄N. — Durch 1-stdg. Erhitzen des Imids mit Benzylchlorid auf 100°, Waschen des Reaktionsprod. mit A. und Umkristallisieren aus Eg. wird das 1-Oxy-2-aminoanthrachinon erhalten.

4 g Alizarin u. 100 ccm 28%ig. NH₃ geben bei 4-stdg. Erhitzen auf 150° ein Reaktionsprod., das die von LIEBERMANN u. TROSCHE angegebenen Eigenschaften, zugleich aber auch die des rohen 1-Oxy-2-aminoanthrachinonimids zeigt und nach dem oben beschriebenen Verf. das reine Imid liefert. Die von genannten Autoren beobachtete Violettfröbung der alkoh. Lsg. kommt dem reinen Imid nicht zu, sondern ist durch die Anwendung von Aminoxyanthrachinon bedingt. — Die beim Kochen des Imids mit A. und wenig HCl erhaltenen rotbraunen Nadeln haben nicht die von LIEBERMANN u. TROSCHE angegebene Zus. C₁₄H₇O₃N (Alizarinimid), sondern stellen das 1-Oxy-2-aminoanthrachinon, C₁₄H₉O₃N, dar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1201—6. 21/4. [12/3.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

J. Buraczewski und L. Marchlewski, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs. VI. vorläufige Mittheilung.* Bei den Verss. zur Umwandlung des Methyl-n-propylmaleinsäureimids in Methyl-n-propylpyrrol wurde ein öliges Körper erhalten, der ähnlich wie Hämopyrrol unter Einw. des Luft-O in einen Urobilin ähnlichen Farbstoff überging (vgl. Bull. de l'Acad. des Sciences mat. et natur. 1904. 397). Zur besseren Identifizierung des Körpers mit Hämopyrrol untersuchten Vff., wie das synthetische Prod. sich Diazoniumverb. gegenüber verhält (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 415; 45. 176; C. 1905. I. 537; II. 488). Den Ausgangspunkt bildete das Methyl-n-propylmaleinsäureanhydrid, dargestellt nach dem MICHAEL-TISSOTSchen Verf. Kp₇₈₄. 242—243°, Brechungsindex bei 25° 1,46913, D₂₅²⁵. 1,08995, woraus nach $M \frac{n_D - 1}{n_D + 2} \frac{1}{d}$ die Mol.-Refr. sich zu 39,33 ergibt (theoretisch berechnet = 38,482). Die Umwandlung in das Imid führte glatt zu einem kristallinischen Prod. F. 56°; Kristallisation am besten aus Lg. — Bei der Reduktion des Imids mit Zinkstaub bei der trockenen Dest. im H-Strome wurden die gebildeten Dämpfe in gut gekühlten Ä. geleitet, der sofort mit einer Lsg. von Benzoldiazoniumchlorid geschüttelt wurde, wobei der Ä. eine braunrote Farbe annahm. Die äth. Lsg. wurde dann mit einer kleinen Menge konz. HCl behandelt; die S. färbt sich schön kirschrot, während der Ä. einen braunen Farbstoff zurückbehält. Die HCl-Lsg. wird verd., mit NaOH alkal. gemacht und mit Ä. geschüttelt. Der Ä. nimmt den freien Azofarbstoff mit roter Farbe auf. Nach dem vollständigen Verdunsten des Ä. (unter Zusatz einer geringen Menge HCl, der einen Farbumschlag nach Rotviolett verursacht) hinterblieb eine rote M. mit grünem Schimmer. Sie wurde in A.

gel., mit W. verd., alkal. gemacht und der Farbstoff in Ä. aufgenommen. Das Spektrum der äth. Lsg. ist von dem des Hämopyrroldisazodibenzols nicht zu unterscheiden; es bestand aus 2 Bändern: 1. λ 551 bis λ 532 und 2. λ 517 bis λ 495. Zusatz einer Spur HCl verändert das Spektrum: es war nur ein Band zu sehen von identischer Lage mit der des Hämopyrroldisazodibenzolhydrochlorid-Bandes. — Ein anderer Teil des äth. Rückstandes wurde mit einer schwachen Lsg. von NaOH übergossen und schwach erwärmt. Es entstand eine braune Lsg. mit einer kleinen Menge ungelöst gebliebener roter Substanz. Diese wurde abfiltriert, mit W. und verd. A. gewaschen, getrocknet. Optische Eigenschaften dieser (nicht kristallisierten) Substanz waren vollkommen mit denen des Hämopyrroldisazodibenzols identisch. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 331—34. 25/4. 1906. [4/12.* 1905.] Krakau.) RONA.

Emil Fischer u. Carl Kaas, *Einwirkung von Hippurylchlorid auf α -Methylindol*. Durch Hippurylchlorid wird der in β -Stellung befindliche H des Indolringes im α -Methylindol substituiert, besonders wenn die frei werdende HCl unschädlich gemacht wird. Aus dem entstehenden Hippuryl- α -methylindol (I.) wird durch Er-



hitzen mit HCl und Eg. Benzoesäure abgespalten u. eine Verb. gebildet, die wahrscheinlich α -Methyl- β -aminoacetoindol (II.) ist, welche aber, da ein Beweis für die Stellung der Glycylgruppe noch fehlt, Glycyl- α -methylindol benannt sei. Die Einführung des „Glycyls“ mittels des Hippurylchlorids erscheint dann der Prüfung wert, wo der Weg über die Chloracetylverb. nicht gangbar ist. — *Hippuryl- α -methylindol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$; man bringt eine innige Mischung von 25 g α -Methylindol, 17 g Hippurylchlorid und 35 g MgO im Einschmelzrohr mit 30 ccm reinem, trockenem Bzl. und einigen Glaskugeln zusammen und erhitzt 24 Stunden im Schüttelbad auf 60—70°; Nadelchen (aus Eg); seidenglänzende, mkr. Nadelchen (aus h. A.), färbt sich bei 250° dunkel, F. 269° (korr.) unter Zers., unl. in W., kaum l. in Ä., Essigester u. Chlf., swl. in Bzl., Toluol und sd. A., l. in 30 Tln. Eg. bei 100°. — *Glycyl- α -methylindol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$; entsteht neben einer anderen gelben Verb. (F. 190° unkor.) wenn man 5 g der Hippurylverb. mit 75 g Eg., der bei 0° mit HCl gesättigt war, 2 Stunden auf 100° erhitzt; farblose, farnkrautartig verzweigte Nadelchen (aus w. W.), F. 176° (korr.) unter Zers.; wl. in h. Bzl. u. Toluol, ll. in verd., ws. SS., färbt sich in feuchtem Zustand, besonders in Ggw. von NH_3 an der Luft rasch rot und nimmt den Geruch von α -Methylindol an; empfindlich gegen Oxydationsmittel; die ws. Lsg. gibt mit FEHLINGScher Lsg. einen dunkelblauen Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1276—78. 21/4. [29/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

P. Petrenko-Kritschenko und N. Zonew, *Über die Kondensation von Acetondicarbonsäureestern mit Benzaldehyd unter Anwendung von Ammoniak*. Von PETRENKO-KRITSCHENKO und ELTSCHANINOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31. 906; C. 1901. I. 608) wurden Prodd. der Einw. von Acetondicarbonsäureestern auf Benzaldehyd bei Ggw. von NH_3 als *Tetrahydropyrronderivate* beschrieben. Diese Konstitutionsauffassung wird von den Vff. jetzt berichtigt; bei der genannten Rk. bilden sich vielmehr unter Beteiligung des NH_3 γ -Piperidonderivate von nebenstehender Konstitution. — *Diphenylpiperidondicarbonsäuredimethylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$, schm. bei 144—148°; ll. in Chlf., Bzl., h. A.; gibt mit FeCl_3 Rotfärbung. Chlorhydrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$. — *N-Nitroso-*

derivat, $C_{21}H_{30}O_6N_2$, Kristalle, F. 148—149°, wl. in k. A., leichter in heissem; gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. — *Diphenylpiperidondicarbonsäurediäthylester*, $C_{22}H_{25}O_5N$, F. 116—119°; ll. in Chlf., Bzl., heissem A. Chlorhydrat, $C_{22}H_{25}O_5N \cdot HCl$. K-Salz, $K \cdot C_{22}H_{24}O_5N$, aus dem Ester und KOH in A. erhältlich, ist ein kristallinischer Nd., aus welchem beim Kochen mit W. der Ester zurückerhalten wird. — *N-Nitrosoderivat*, $C_{22}H_{24}O_5N_2$, Kristalle, F. 137—150°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1358 bis 1361. 21/4. [22/3.] Odessa. Univ.) PRAGER.

Emil Abderhalden und Boris Babkin, *Die Monoaminosäuren des Legumins*. Nach RITTHAUSEN aus weissen Bohnen dargestelltes Legumin wurde einmal mit konz. HCl, ein anderes Mal mit 25% H_2SO_4 hydrolysiert, wobei qualitativ wie quantitativ sich keine Unterschiede ergaben. Die Aminosäuren wurden nach E. FISCHER als Ester bestimmt, die freien Ester teils mit Alkali und K_2CO_3 aus den Hydrochloraten in Freiheit gesetzt, teils in der Weise, dass diese in A. gel. der HCl-Gehalt in einem aliquoten Teil der genau bestimmten Flüssigkeitsmenge bestimmt wurde und nun durch Zusatz der berechneten Menge von Na-Äthylat die Ester in Freiheit gesetzt wurden (vergl. E. ABDERHALDEN u. O. ROSTOSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 125; C. 1905. II. 1369). Werte der einzelnen Aminosäuren auf 100 g asche- und wasserfreies Legumin berechnet: Glykokoll 1 g, Alanin 2,8 g, Aminovaleriansäure 1,0 g, Leucin 8,2 g, Prolin 2,3 g, Phenylalanin 2,0 g, Glutaminsäure 16,3 g, Asparaginsäure 4,0 g, Tyrosin 2,8 g. — Das Legumin zeigt in seiner Zus. grosse Ähnlichkeit mit dem Conglutin (vergl. E. ABDERHALDEN u. J. B. HER-RICK, Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 479; C. 1905. II. 903). Der Gehalt des *Conglutins* aus Samen von *Lupinus luteus* an Glutaminsäure beträgt 19,5%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 354—58. 25/4. [1/3.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und Alfred Schittenhelm, *Vergleichung der Zusammensetzung des Kaseins aus Frauen-, Kuh- und Ziegenmilch*. Wie die Unterss. der Vf. zeigen, besteht zwischen der Zus. des Kuh- u. Ziegenmilchkaseins eine weitgehende Ähnlichkeit. Die Werte für die einzelnen Aminosäuren bei der Hydrolyse des Kaseins aus der Kuh-, bezw. aus der Ziegenmilch sind: Tyrosin 4,5, bezw. 4,95%, Leucin 10,5, bezw. 7,4%, Alanin 0,9, bezw. 1,5%, Prolin 3,1, bezw. 4,62%, Phenylalanin 3,2, bezw. 2,75%, Asparaginsäure 1,2, bezw. 1,1%, Glutaminsäure 10,7, bezw. 11,25%, Diaminotrioxydodekansäure 0,75%, bezw. in Ziegenmilch vorhanden. Auch der Tyrosingehalt des Kaseins aus Frauenmilch (4,71%) entspricht dem Gehalt der beiden anderen Kaseinsorten. Dies spräche für biologische Gleichwertigkeit der untersuchten Kaseinarten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 458—65. 25/4. [15/3.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

Wl. Gulewitsch, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. III. Mitteilung. Über das Methylguanidin*. Bei der Verarbeitung von 500 g LIEBIGSchem Fleischextrakt wurde das *Carnosin* mit $AgNO_3$ und $Ba(OH)_2$ gefällt, das Filtrat mit H_2S entsilbert, mit H_2SO_4 neutralisiert, mit MgO gemischt, eingedampft, der nach Zufügen von $Ba(OH)_2$ entstandene $Mg(OH)_2$ -Nd. abgesaugt, die mit HNO_3 neutralisierte Fl. mit $AgNO_3$ gefällt. Der aus dem Filtrat durch $Ba(OH)_2$ erzeugte Nd. wurde mit H_2S zers., die erhaltene Fl. wurde durch H_2SO_4 von Baryt befreit, mit HNO_3 neutralisiert und filtriert. Die eingedampfte Fl. schied Drusen von kleinen u. breiten Täfelchen von *Methylguanidinnitrat* aus. F. 150°. Zus.: $C_2H_7N_3 \cdot HNO_3$. Das Pikrat (F. 201,5°) schied sich aus k. W. in eigelben, nadelförmigen Kristallen

oder in orangefarbenen, kleinen, kurzen Tafeln aus. — Zur Darst. des Methylguanidins aus Kreatin wurden 10 g kristallwasserhaltiges Kreatin in der wss. Lsg. 3 Stunden mit einem Überschufs gelben Quecksilberoxyds gekocht, filtriert, mit H_2SO_4 angesäuert, mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Nd. wurde mit $Ba(OH)_2$ zers., das kohlen saure Salz in das salpetersaure übergeführt, das auskristallisiert wurde; aus der Mutterlauge wurde das Pikrat dargestellt. Gesamtausbeute an Methylguanidin ca. 85% der theoretischen. Das so gewonnene Methylguanidinnitrat kristallisiert aus k. W. in farblosen Blättchen, wl. in k. W., ll. in h. W. Kein Kristallwasser. U. Mk. stellen die Kristalle viereckige Tafeln, deren Kantenwinkel 90° beträgt, dar, selten sechseckige Tafeln. Die Tafeln gehören zwei verschiedenen Pinakoiden an (cf. Original). Alle Tafeln zeigen eine gerade Auslöschung und sind ihrer Länge nach positiv. F. 150° ohne Zers. Das Prod. aus dem Fleischextrakt stimmt mit dem aus dem Kreatinin gewonnenen Methylguanidinnitrat in seinen Eigenschaften überein. — *Methylguanidinpikrat* aus dem Kreatinin kristallisiert aus k. W. in zwei Modifikationen: 1. Eigelbe, vier-, seltener sechseckige Tafeln, lang u. sehr schmal, gewöhnlich nadelförmige Aggregate bildend, mit deutlichem Pleochroismus (lichtgelb und lichtgelblichgrün). Kantenwinkel $68, 127, 121^\circ$. — 2. Orangefarbene, kürzere, viereckige Tafeln, Kantenwinkel $71, \text{resp. } 109^\circ$; Pleochroismus (lichtgelb u. dunkelgelb). (Näheres cf. Original.) F. (für beide Modifikationen) $201,5^\circ$. Die beiden Modifikationen gehen unter verschiedenen Bedingungen beim Umkristallisieren ineinander über. — Aus 500 g Fleischextrakt wurden 1,9 g Methylguanidin als Nitrat u. Pikrat erhalten. Das Methylguanidin ist ein entweder schon während des Lebens oder höchstens als ein durch postmortale autolytische Prozesse gebildetes Oxydationsprod. des Kreatins, resp. des Kreatinins zu betrachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 471—75. 25/4. [19/3.] Moskau. Mediz.-chem. Lab. der Univ.)

RONA.

Emil Abderhalden und Alfred Schittenhelm, *Über den Gehalt des normalen Menschenharns an Aminosäuren*. Wurde n. Menschenharn 3—6 Stunden mit einer äth. Lsg. von β -Naphtalinsulfochlorid unter Zugabe von so viel NaOH, daß die Rk. dauernd schwach alkal. blieb, geschüttelt, so konnten in sehr zahlreichen Verss. keine β -Naphtalinsulfoderivate erhalten werden; ab und zu liefs sich nach Zusatz von HCl eine Trübung, ausnahmsweise eine Fällung nachweisen. Das im letzten Falle gewonnene Prod. (0,212 g aus 10 l n. Urin) erwies sich nach Zus. und F. (159° korr.) als das β -Naphtalinsulfoglycin. Es konnte stets nur Glykokoll isoliert werden, aus dessen V. im Harn nicht ohne weiteres auf einen n. Befund von Aminosäuren im allgemeinen im Urin geschlossen werden darf. Es ist denkbar, daß das in den Harn übertretende Glykokoll als solches zu betrachten ist, das zur Kuppelung keine Verwendung gefunden hat; möglicherweise existiert auch ein Zusammenhang mit dem Purinstoffwechsel. Wurde bei den Verss. nach den Angaben von EMBDEN und REESE (S. 483) ein Überschufs von Alkali angewandt, so konnte in Fällen, in denen nach den früheren Bedingungen kein β -Naphtalinsulfoderivat erhältlich war, Glykokoll (nicht andere Aminosäuren) nachgewiesen werden; die Menge der Verb. aus 1 l Harn schwankte von 0,05—0,33 g (analysenreine Substanz). Durch Lösen des Rohprod. (ein bräunlich gefärbter Sirup) in h. W. unter Zusatz von wenig NH_3 gelang es oft, direkt reines Prod. zu gewinnen. Meistens erfolgte die Reinigung über das Bariumsalz. — Um zu entscheiden, ob das Glykokoll, das sicher nicht im freien Zustande im Urin, sondern in einer komplizierten Verb. vorhanden ist und erst unter der Alkaliwrkg. frei wird — es ist an die von ABDERHALDEN und PREGL im n. Menschenharn nachgewiesenen komplizierten Eiweißabbauprod. zu denken (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 19; C. 1905. II. 1368) — fällten Vf. den mit Bleiacetat entfärbten und mit Essigäther von Hippursäure befreiten Harn mit Phosphorwolframsäure (5%ig. Lsg.) und untersuchten Nd. u. Filtrat für

sich mit Naphtalinsulfochlorid u. viel Alkali. Das Filtrat enthielt fast alles Glykokoll; die Verb., der das Glykokoll angehört, ist also durch Phosphorwolframsäure nicht fällbar. — Als sicher kann angenommen werden, daß unter n. Verhältnissen Aminosäuren in irgendwie in Betracht kommenden Mengen in freier Form im Harn nicht enthalten sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 339—45. 25/4. [1/3.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ.)

RONA.

Franz Samuely, *Zur Frage der Aminosäuren im normalen und pathologischen Harn*. Vf. konnte mittels der Naphtalinsulfochloridmethode — zum Teil unter Anwendung größerer Alkalimengen nach der Vorschrift von EMBDEN — in allen untersuchten n. und pathologischen Harnen Glykokoll nachweisen. Das Glykokoll muß danach zu den n. Bestandteilen des Harnes gezählt werden. Von den experimentellen Details sei hervorgehoben, daß der Grad der Säuerung nach erfolgter Schüttlung so zu wählen ist, daß das Reaktionsprod. der Aminosäuren eben ausfällt. Zur Gewinnung des Glycinsulfons kochte Vf. anfangs das Rohprod. mit BaCO₃ in reichlicher Menge W.; aus dem h. Filtrat kristallisiert das weiße Ba-Salz des Glycinsulfons. In späteren Verss. wurde das amidfreie Prod. in NH₃ gel. und in eben neutraler Rk. mit BaCl₂ gefällt (vergl. ABDERHALDEN und BERGELL, Ztschr. f. physiol. Ch. 39. 464; C. 1903. II. 961). Bei der Reindarst. der Glykokollfraktion ist es vorteilhaft, nur leicht mit W. zu erwärmen, dies in kleinen Portionen zu wiederholen und getrennt zu filtrieren. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen niedergelegt. Im n. Tagesharn war die gefundene Menge Naphtalinsulfoglycin 0,134—0,179 g. — Die Beobachtungen führen zu der Vorstellung, daß das Glykokoll in 2 Formen, als freies Glykokoll, dann in einer noch unbekanntem Bindung, die durch starkes Alkali frei gemacht wird, auf dem Blutweg in den Harn gelangt. Glykokoll kann auch im Harn des Neugeborenen (aus 600 ccm 0,031 g Naphtalinsulfoglycin) nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 376—90. 25/4. [6/3.] Göttingen. Mediz. Klinik.)

RONA.

Emil Abderhalden u. A. Hunter, *Vorläufige Mitteilung über den Gehalt der Eiweißkörper der Milch an Glykokoll*. Da entgegen früheren negativen Befunden nach ZD. H. SKRAUP das Kasein aus Umständen das Glykokoll enthalten soll (Monatshefte f. Chemie 26. 1343; C. 1905. II. 407), untersuchten Vff., ob nicht die Beimengung von Albumin u. Globulin, die in der Milch neben Kasein vorkommen, den Glykokollgehalt des Kaseins vorgetäuscht hat. — Aus der Kuhmilch wurde das Kasein möglichst vollständig entfernt, aus dem Filtrat das Albumin und das Globulin durch Kochen gewonnen. Das entfettete Gemisch (33,0 g) wurde mit H₂SO₄ oxydiert und das Tyrosin (0,6 g) wie die Glutaminsäure (4,2 g als salzsaures Salz) isoliert. — Ferner wurden 100 g mit konz. HCl hydrolysiert und nach der FISCHERSCHEN Estermethode gewonnen: Glykokoll (1,2 g Glykokollesterchlorhydrat), Alanin, Leucin, Prolin, Phenylalanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure. Ob das Glykokoll dem Milchalbumin oder -globulin oder beiden Proteinen angehört, muß noch entschieden werden. Jedenfalls zeigen die Unterss., daß auch dem Säugling das Glykokoll in seiner Nahrung zur Verfügung steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 404—6. 25/4. [12/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Emil Abderhalden u. Peter Rona, *Zur Kenntnis des proteolytischen Fermentes des Pylorus- und des Duodenalsaftes*. Um zu entscheiden, in welche Gruppe von Fermenten die in reinem (aus Fisteln gewonnenen) Duodenal- und im Pylorussaft enthaltenen Fermente hineingehören, ließen Vff. diese Säfte auf Glycyl-l-tyrosin einwirken, und zwar bei neutraler, saurer und alkal. Rk. Das Glycyl-l-tyrosin blieb in allen Fällen unangegriffen. Wurde dagegen aktiver Pankreassaft verwendet,

so liefs sich schon nach $\frac{1}{2}$ Stde. die Ausscheidung von Tyrosin nachweisen, nach 6 Stdn. war die ganze Fl. mit Kristallen dieser Aminosäure angefüllt. — Zum Nachweis, dafs im ersten Falle unverändertes Glycyl-l-tyrosin vorlag, wurde in einer Hälfte der Verss. die Verdauungsf. unter vermindertem Druck völlig abgedampft, der Rückstand mit absol. A. übergossen und mit trockenem HCl-Gas verestert. Die Ester wurden mit Alkali und K_2CO_3 in Freiheit gesetzt, in Ä. aufgenommen. Der geringe äth. Rückstand wurde in A. aufgenommen, trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Es konnte keine Ausscheidung von Glykokoll-esterchlorhydrat beobachtet werden. In einer zweiten Reihe von Verss. wurde das Glycyl-l-tyrosin als Anhydrid wieder gewonnen, indem die Verdauungsf. wie vorher verestert, die Ester mit Na-Äthylat in Freiheit gesetzt u. die alkoh. Fl. unter vermindertem Druck abdestilliert wurde. Beim Verdampfen des Destillates hinterblieb nur ein äufserst geringer Rückstand. Der nicht destillierte Teil wurde in absol. A. aufgenommen u. in die Lag. trockenes NH_3 -Gas bis zur Sättigung eingeleitet; das Glycyl-l-tyrosinanhydrid scheidet sich bald in prachtvollen Kristallblättchen (0,6 g aus 1 g Glycyl-l-tyrosin) aus. Zers. gegen 285° (korr.).

Weiterhin wurde 1 g Glycyl-l-tyrosin, in 10 ccm Pepsinsalzsäure gel., 8 Tage im Brutschrank aufbewahrt. Aus der neutralisierten Fl. konnte durch Veresterung das Chlorhydrat des Äthylesters des Glycyl-l-tyrosins (Ausbeute 90% der Theorie) gewonnen werden — kleine, wetzsteinartige, meist zu Gruppen vereinigte Kriställchen, F. gegen 246° (korr.) unter Gasentw. Glykokoll konnte nicht nachgewiesen werden. Bei demselben Vers. mit Duodenal- und Pylorussaft konnte ebenfalls die Hauptmenge des Glycyl-l-tyrosins als HCl-Ester wiedergewonnen werden. — In Übereinstimmung mit der Angabe von J. P. PAWLOW und S. W. PARASTSCHUK (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 415; C. 1904. II. 1329) konnten Vf. durch Verss. mit Kasein zeigen, dafs weder der Duodenalsaft, noch der Pylorussaft eine deutliche Wrkg. zeigen, wenn sie nicht vorher mit S. aktiviert worden waren. — Weitere Verss. zeigten, dafs ein Gehalt an HCl von 0,05% etwas hemmend auf die Wrkg. des Tyrosins auf Glycyl-l-tyrosin wirkt, bei einem Gehalt von 0,1% HCl war gegen eine Normalprobe nur ca. $\frac{1}{4}$ der Substanz gespalten, bei 0,2—0,25% HCl war die Wrkg. aufgehoben oder doch sehr verlangsamt. — Jedenfalls gehören die proteolytischen Fermente des Pylorussaftes und des Duodenalsaftes zu der Gruppe des Pepsins, nicht zu der des Trypsins. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 359—65. 25/4. [3/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Emil Abderhalden u. Yutaka Teruchi, *Das Verhalten einiger Peptide gegen Organextrakte*. Vf. untersuchten, ob es gelingt, aus den Organen Fermente zu gewinnen, die auch solche Peptide spalten, die der Pankreassaft unverändert läfst (vgl. EMIL FISCHER u. EMIL ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 52; C. 1905. II. 1372) und vor allem, ob sich nach dieser Richtung Unterschiede zwischen den verschiedenartigen Organen nachweisen lassen. Zunächst wurde die Wrkg. des Leberextraktes untersucht und gefunden, dafs dieser *Glycylglycin* u. *Leucylglycin* in ihre Komponenten zerlegt. Die zu untersuchenden reinen Peptide wurden dem Organextrakt unter reichlichem Zusatz von Toluol zugegeben und das Gemisch dialysiert. Das Dialysat wurde unter vermindertem Druck bei 40° eingedampft (dabei schied sich in dem Vers. mit Leucylglycin ziemlich einheitliches l-Leucin aus $[\alpha]_D^{20} = +14,04^\circ$ 1,3 g aus 5 g Peptid), der Rückstand wurde verestert. Bei beiden Verss. schied sich sehr bald Glykokoll-esterchlorhydrat ab. In der Mutterlauge vom Esterchlorhydrat wurde nach dem unveränderten Dipeptid durch dessen Überführung in das entsprechende Anhydrid (vgl. E. FISCHER und E. ABDERHALDEN S. 1003) gesucht, jedoch ohne Erfolg. Bei Kontrollverss. mit aufgekochten Organextrakten konnte das Peptid über seinen Ester als Anhydrid wiedergewonnen werden;

bei Kontrollvers. mit Organextrakt ohne Peptid konnte in keinem Falle Glykokoll oder Leucin aufgefunden werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 466—70. 25/4. [15/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Felix v. Oefe, *Statistische Vergleichstabellen für den Gehalt des menschlichen Kotes an schwefelhaltigen Substanzen*. Der Schwefel ist außer O das einzige Element, das der Organismus in elementarem Zustand aufnehmen u. bis zum höchsten Abbauprod. (H_2SO_4) verarbeiten kann. Das Organ zur Ausscheidung des vollverbrannten S sind die Nieren, im Kote findet sich der S in der Stufe als Schwefelsäure, Sulfosäure und als bleischwäzender S der H_2S -Gruppe. Der Kotschwefel entstammt wahrscheinlich der in den Darm entleerten Galle; in der Galle findet sich das S im Taurin in der Sulfosäurestufe; im *Mekonium* scheint die Hauptmenge des S als Taurin vorhanden zu sein; beim Patienten ist auch das Chondromukoid des Schleimes der Gallenblase und der Darmwandung eine Hauptquelle des Kotschwefels.

Bei Bestimmung des gesamten S des Kotes bietet der App. von KÖNIG die größte Gewähr gegen S-Verluste; er ist aber zu umständlich; genügend sicher sind auch die Ergebnisse der Salpetersodaschmelze mit nachträglicher Best. der H_2SO_4 als $BaSO_4$; doch müssen hierbei Porzellanschälchen zur Anwendung kommen, da Platinschalen angegriffen werden. Der Gehalt der Trockensubstanz des Kotes betrug nach der Salpetersodaschmelze durchschnittlich 1,88% SO_3 , resp. 0,73% S; umgerechnet auf die einfache Kotasche, d. h. die unverbrennlichen Bestandteile des Kotes wäre der Durchschnitt 14,5% SO_3 oder 5,8% S; verkohlt man den Kot zuerst und verascht hernach, so wirkt die Kohle reduzierend auf Verbb. der H_2SO_4 , und die Reduktionsprodd. gehen der Asche, weil flüchtig, verloren. In der Tat zeigt die Literatur, weil früher nach dieser Methode bestimmt wurde, für echten Kot 3,5%, für die Asche des Mekoniums 32% SO_3 an, d. h. für den echten Kot weniger als ein Drittel, für das Mekonium stimmen die Zahlen etwa. Man darf annehmen, daß in diesen Bestst. nur der Taurinschwefel des Kotes enthalten ist. Wird direkt verascht, so daß die Schwefelsäure aus der ausgeglühten Asche bestimmt wird, so geht so ziemlich aller S verloren. — Ungefähr dürfte die Schwefelsäure aus der einfachen Asche vielleicht der präformierten, anorganisch gebundenen Schwefelsäure, die Schwefelsäure aus Kohle und Asche hauptsächlich dem Taurinschwefel entsprechen, während die Salpetersodaschmelze annähernd allen S enthält. (Einfluß dieser Feststellungen auf die *Bestimmung des Schwefels in Dünger*.)

Obige, den Durchschnitt der Tabellen des Vfs. darstellende Angaben über den S-Gehalt gelten für den Patienten, der gesunde Mensch scheidet normalerweise etwa 1,5% SO_3 = 0,6% S von der Trockensubstanz des Kotes, resp. 10% SO_3 = 4% S auf die einfache Asche berechnet, aus. Für Patienten ergibt sich ziemlich genau ein Drittel des gesamten S des Kotes als Bestandteil der Chondroitinschwefelsäure, der Gesunde scheint wesentlich weniger solcher Schwefelsäure im Kot zu entleeren. In der Trockensubstanz des Kotes finden sich etwa 0,7% SO_3 teils in organischer, teils in anorganischer Bindung präformiert als Schwefelsäure, 0,052% (höchstens 0,08—0,1%) davon als anorganisch gebundene Schwefelsäure, 1,2% SO_3 werden etwa in der Salpetersodaschmelze aus niedriger oxydiertem S gebildet. Die Hauptmasse der 0,7% SO_3 (die als H_2SO_4 schon präformiert sind) stammt aus *Chondromukoid*; mit dem Gehalt des Kotes an diesem steigt und fällt der Gehalt an S; ferner ergeben sich Wechselbeziehungen zwischen Trockensubstanz und S-Gehalt; eine Abweichung von der Norm (24—26% Trockensubstanz bei schlackenfreier Nahrung) hat die Neigung zu einer Erhöhung des Schwefelsäuregehalts (Salpeter-

sodaschwefelsäure) zur Folge, weil der Kotschleim zunimmt. — Die Sulfosäurestufe des S (Taurin und Taurocholsäure) umfaßt beim gesunden Menschen ungefähr $\frac{1}{3}$ des Kotschwefels. — Weniger als $\frac{1}{3}$ des Kotschwefels, d. h. 0,55% SO_2 , der Trockensubstanz ist noch weniger als die Sulfosäure oxydiert u. gehört Bestandteilen der Pilzleiber, Albuminsubstanzen und Abkömmlingen des H_2S an; vielleicht finden sich darunter auch noch Abkömmlinge von oxydiertem S. Theoretisch sind Verbb. des Radikals C·S·H, C·S, C·S·C und C·S·S·C anzunehmen, H_2S -Salze sind auszuschließen. Nach der bekannten Pilzmenge im Kot — in Pilzleibern und frischen Eiweißkörpern findet sich auch bleischwärzender und festgebundener S — kann der bleischwärende S 0,1% metallischen S der Trockensubstanz, entsprechend 0,25% SO_2 , keinesfalls übersteigen. Auch im Kot muß, wie im Speichel und Urin, S als Rhodanwasserstoffsäure vermutet werden. Es ist möglich, daß durch das Studium der Verschiebungen des S im Kot neue Einblicke in das Wesen mancher Krankheiten gewonnen werden. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 82—93. [11/2.] Bad Neuenahr.)
BLOCH.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper*. III. Mitteilung. *Die Probleme des Eiweißabbaues im Verdauungskanal*. Unters. über den Ab- und Aufbau des Eiweißes im tierischen Organismus, die an einem Hunde mit einer in der Mitte des Dünndarmes sitzenden Fistel ausgeführt wurden, ergaben, daß sich bei Fleischfütterung im mittleren Abschnitt des Dünndarmes außer den Spaltungsprod., die bereits von anderen Autoren nachgewiesen worden sind, noch Alanin und Asparaginsäure isolieren lassen. Zur Analyse der aus der Fistel entnommenen Verdauungsprod. wurde die FISCHERSche Estermethode angewandt. Die theoretische Diskussion der Verdauungsfistelmethode (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 381; C. 1905. II. 1275) muß im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 368—75. 25/4. [6/3.] Pathol. Lab. des K. Instituts f. experimentelle Medizin.)
RONA.

Emil Abderhalden u. Peter Rona, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Eiweißassimilation im tierischen Organismus*. (Vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 198; C. 1905. I. 1662.) Vff. versuchten bei Stoffwechselferss. an erwachsenen Hunden durch eine Mischung von Aminosäuren, bei deren Zusammenstellung die Zus. des Kaseins als Anhaltspunkt diente, einen Teil des Nahrungseiweißes zu ersetzen. Mit dem benutzten Aminosäuregemisch (d-Alanin 0,41 g, C-Leucin 3,5 g, i-Phenylalanin 2 g, l-Tyrosin 2 g, l-Asparaginsäure 0,4 g, d-Glutaminsäure 2 g, l-Cystin 0,025 g = 1 g N) ist dies jedoch nicht gelungen, noch gelang es, Eiweiß zu sparen. Der N der eingeführten Aminosäuren ist fast quantitativ als Harnstoff ausgeschieden worden. — Die Verss. zeigen, daß aus dem Umstande, daß resorbiertes Eiweiß zu Harnstoff etc. abgebaut wird, der Schluf nicht berechtigt ist, daß es am intermediären Stoffwechsel so beteiligt war, daß es jemals einen integrierenden Bestandteil der Zellen ausmachte. Möglicherweise entstehen schon bei der Synthese des Eiweißes in dem Darm aus dem Spaltungsprod. Abfallstoffe in größerer Menge, die direkt desamidiert u. weiter verwendet werden. Der große tägliche Eiweißbedarf des tierischen Organismus findet vielleicht so seine Erklärung. Dadurch, daß dem Körper stets ein großer Überschuf an Eiweiß zugeführt wird, ist ihm die Möglichkeit geboten, aus den Bausteinen diejenigen in genügender Zahl auszuwählen, deren er zum Aufbau seiner eigenen Körpereweißstoffe bedarf. (Z. f. physiol. Ch. 47. 397—403. 25/4. [12/3.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.)
RONA.

F. Fischler, *Zur Urobilinfrage*. Vorläufige Mitteilung. Untersuchungen an Hunden, bei denen der Ductus choledochus unterbunden und eine Gallenblasenfistel nach der Haut zu angelegt war, ergaben, daß eine extraintestinale Entstehung

des Urobilins möglich ist. Der Darminhalt war selbst bei monatelanger Dauer des Vers. nie völlig frei von Urobilin. Der Urin enthielt bei der Versuchsanordnung in kleineren Proben wie Urobilin oder Urobilinogen, die Galle aber enthielt fast stets kleine Mengen Urobilin, meist kein Urobilinogen; der Urobilingehalt der Fäces war stets ein sehr geringer. Vergiftung der Tiere mit Amylalkohol, Phosphor, Toluyldiamin bewirkten starke Steigerung des Urobilingehaltes der Galle. Als Ort der extraintestinalen Urobilinbereitung muß die Leber angesehen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 336—38. 25/4. [28/2.] Heidelberg. Lab. d. mediz. Klinik.)

RONA.

Emil Abderhalden und Franz Samuely, *Der Abbau des Leucins und des Leucylleucins im Organismus des Hundes* (vergl. S. 1370). Bei Einführung vom racemischen *Leucin* per os in den Kaninchenorganismus (10, bzw. 15 g) ließen sich aus dem in den nächsten 48 Stdn. gelassenen Urin reichliche Mengen (50—60% des berechneten) von d-Leucin (spezifische Drehung in 20% HCl gel. —15,3 und —15,1°) isolieren. Bei Hunden per os und subkutan gereichtes racemisches Leucin (10 g bei einem Hund von 16½, bzw. 21½ kg) führte hingegen nicht zur Ausscheidung von Leucin im Harn. Der Organismus des Hundes verhält sich also gegenüber den racemischen Aminosäuren, wenigstens in quantitativer Hinsicht anders als der des Kaninchens. Individuelle Schwankungen sind vorhanden, da ein sehr fettleibiger Hund (4½ kg) nach Einfuhr von 10 g racemischem Leucin im Urin 1,2 g d-Leucin ausschied. Das racemische Peptid des *Leucylleucins* wird bei seiner Einführung per os sicher gespalten u. zum größten Teil völlig verbrannt. Zugabe von Leucin, resp. Leucylleucin zu einer bestimmten Nahrung ergab keine einheitlichen Resultate. Leucylleucin bedingt eine erhebliche Vermehrung der Harnstoffausscheidung, während Leucin selbst fast gar keinen Einfluß weder auf die gesamte N-Ausscheidung, noch auf die des Harnstoffs hatte (näheres siehe im Original). (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 346—53. 25/4. [1/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ. Göttingen. Med. Klinik.)

RONA.

Emil Abderhalden und Boris Babkin, *Der Abbau des Leucylglycins im Organismus des Hundes* (vergl. S. 1370). Das per os zugeführte Leucylglycin wird vollständig abgebaut, der N der Verb. gelangt zum größten Teil als Harnstoff zur Ausscheidung. Unverändertes Peptid oder Aminosäuren gingen nicht in den Harn über. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 391—93. 25/4. [11/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

RONA.

Emil Abderhalden und Alfred Schittenhelm, *Der Ab- und Aufbau der Nucleinsäuren im tierischen Organismus*. Vf. ließen inaktiven Pankreassaft vom Hunde, dann durch Enterokinase aktivierten Saft auf thymonucleinsäures Natrium einwirken; in beiden Fällen traf bald eine Verflüssigung des nucleinsäuren Natriums ein. Wenn auch in keinem Falle freie Purinbasen in der Lsg. nachweisbar waren, ging doch mit der Verflüssigung eine Veränderung der Nucleinsäure einher; das zurückgewonnene Prod. war weniger voluminös, löste sich rascher, schneller und besser in W. als α -thymonucleinsäures Na und gelatinierte nicht. Bei Einw. von Hundemagensaft auf α -thymonucleinsäures Na trat in einem Vers. zwar auch leichte Verflüssigung ein, doch konnte die Substanz nach Schluß der Verss. nahezu quantitativ in offenbar unverändertem, n. gelatinierendem Zustande wiedergewonnen werden. — Während in einer Lsg. von α -thymonucleinsäurem Na so gut wie keine dialysierbaren Substanzen vorhanden sind, geht nach Einw. von Pankreassaft nach 4 Tagen ca. der vierte Teil der angewandten Substanz ins Dialysat über. Die Art der Veränderung durch Einw. des Pankreassekretes — ob eine Umwandlung des Eiweiß in Albumosen und Peptone, oder ob eine Spaltung der Nucleinsäure

vorliegt, ist bis jetzt nicht entschieden. — Bei Einwrkg. von Pankreas- u. Darmextrakten (vom Rind) auf α -thymonukleinsäures Na trat rasch Verflüssigung und Abspaltung freier Purinbasen auf. Die völlige Aufspaltung der Nukleinsäure erfolgt demnach erst jenseits der Darmwand. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 452—57. 25/4. [15/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Y. Uyeda, *Ein neuer Nährboden für Bakterienkulturen*. Das Mannan aus der Wurzel der Konyakupflanze, das in Japan in Form von Gallerttafeln als Nahrungsmittel dient (vgl. KATAYAMA, Bull. of the College of Agric. Tokyo 6. 433; C. 1905. I. 1508), wurde vom Vf. herangezogen, um verschiedene Bakterienauflagerungen, sowie deren Form, Farbe und Verflüssigungsvermögen zu beobachten. Es wird das Verhalten zahlreicher Bakterienarten auf käuflichen Konyakutafeln bei 16, bezw. 30°, sowie bei Stiehkulturen in Konyakugallerte (1 Tl. Wurzelpulver + 25 Tle. W.) beschrieben. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan 1. 59—68. 21/4.) MACH.

Y. Uyeda, *Bacillus Nicotianae, Sp. nov.; die Ursache der Tabakwelkkrankheit oder Schwarzbeinigkeit in Japan*. Vf. gelang es, die genannte Krankheit auf die Einw. eines neuen, dem Bacillus Solanacearum ERWIN F. SMITH ähnlichen Bacillus zurückzuführen. Es werden die Symptome der Krankheit, die anatomischen Veränderungen der Wirtspflanze und Morphologie und Physiologie des Mikroorganismus beschrieben. Von den Eigenschaften des Bacillus ist hervorzuheben, daß er auf vielen Nährsubstraten einen schwarzen oder grauschwarzen Farbstoff erzeugt und Trypsin und Tyrosinase, wahrscheinlich auch Cytase ausscheidet. Nicotiana rustica wird nicht, einige Varietäten von Nic. tabacum nur schwer angegriffen. Ein Schutzmittel gegen die Krankheit ist Frühpflanzung, Brennen und Austrocknung des Bodens wirken günstig, CS_2 und Ätzkalk sind mehr oder weniger brauchbar. N-reiche Düngung disponiert die Pflanzen zur Krankheit, K_2O -Düngung nicht. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan 1. 39—55. 21/4.) MACH.

Emil Aberhalden und Yutaka Teruuchi, *Kulturversuche mit Aspergillus niger auf einigen Aminosäuren und Peptiden*. Vf. untersuchten, ob die verschiedenartigen synthetischen Polypeptide in gleicher Weise von Aspergillus niger als Nahrung benutzt werden, wie die Aminosäuren, und ob sich in Bezug auf das Wachstum bei verschiedenen Peptiden Unterschiede zeigen. Nach 7-tägigem Verweilen im Brutraum wurde die auf der mit dem betreffenden Peptid versetzten Nährslg. wachsende Pilzmasse gesammelt, bei 100° getrocknet u. gewogen. Für das Wachstum sehr geeignet erwiesen sich Glykokoll, Glycylglycin, Triglycin (bei allen Verss. wurde einer 0,05 g N-Menge entsprechende Menge Substanz der Nährslg. zugefügt), auch Glycinanhydrid und die entsprechenden Alaninverb. — Glycylalanin, Leucylglycylglycin, Aminobutyrylaminobuttersäure A scheinen am wenigsten geeignet gewesen zu sein. Die Menge der gebildeten Oxalsäure erwies sich im allgemeinen als der gewachsenen Masse an Pilzrasen entsprechend. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 394—96. 25/4. [11/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) RONA.

S. Machida, *Über den Einfluß von Calcium- und Magnesiumsalzen auf gewisse Bakterienwirkungen*. Es wurde die Beeinflussung der NH_3 -Bildung im Harn und in durch faulenden Harn infizierten Peptonlsgg. durch Zugabe von 0,3% $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$, bezw. NH_4PO_4 , die Einw. von $CaSO_4$, $MgSO_4$ und Na_2SO_4 auf infizierte Peptonlsg., die von $Ca_3(PO_4)_2$, bezw. Na_2HPO_4 auf eine mit verschiedenen

Fäulnisbakterien geimpfte Nährslg., die Veränderungen, welche die N-Verbb. einer mit Sojabohnenkuchen versetzten Bodenprobe unter dem Einfluß von 0,3% CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl und KH_2PO_4 nach längerem Stehen erfahren, sowie endlich die Wrkg. von CaCO_3 , bezw. MgCO_3 auf die Nitratbildung in einem mit Gartenboden infizierten, mit Nährslg. getränkten Quarzsand studiert. Aus seinen Unterss. folgert Verfasser: 1. Ca-Salze vermögen die Fäulnis gewisser Materialien zu hemmen, während Mg-Salze sie begünstigen. — 2. Tricalciumphosphat kann von einigen Fäulnisbakterien als P_2O_5 -Quelle verwertet werden; wahrscheinlich können auf diese Weise auch unl. Phosphate des Bodens assimilierbar gemacht werden. — 3. Magnesiumcarbonat begünstigt die *Nitrifikation* viel mehr als Calciumcarbonat. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan 1. 1—12. 21/4.) MACH.

Y. Kozai, *Über die bakterizide Wirkung des phenylpropionsauren Natriums*. Nach BULLING (Münch. med. Wchschr. 1904 u. 1905) können tuberkulöse Affektionen mittels Lsgg. des phenylpropionsauren Natriums bedeutend reduziert werden. Verss. mit Bakterien ergaben, daß das Salz in 3%ig. Lsg. bei 3-stdg. Einw. auf die meisten der geprüften Arten eine stark bakterizide Wrkg. ausübte. 3- und 5%ig. Lsgg. wirkten noch stärker. Sporenbildende Bakterien sind aber selbst nach 24-stdg. Einw. einer 3%ig. Lsg. noch entwicklungsfähig, Bac. subtilis auch bei Anwendung von 5%ig. Lsg. Eine 0,15%ig. Lsg. der Na-Salze von *Phenylpropionsäure* und *Zimtsäure* verhinderte das Wachstum nicht, wirkte aber meistens etwas hemmend im Vergleich zu phenylessigsaurem Natrium, während phenylpropionsaures Natron je nach der Bakterienart teils schwächer, teils stärker hemmend als die genannten Na-Salze wirkten. Da anzunehmen ist, daß die Giftwrkg. bei Ersatz der COOH-Gruppe durch eine CHO-Gruppe erhöht wird, wurde auch der von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3664; C. 1903. II. 1311) näher studierte *Phenylpropionaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CHO}$, und der *Zimtaldehyd* herangezogen. Von beiden wirkte eine 0,04%ig. Lsg. entwicklungshemmend auf eine Reihe von Bakterien, auf andere dagegen nicht. Bei 0,03% war die bakterizide Wrkg. schon weit schwächer. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan 1. 69—72. 21/4.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Hartley, *Apparat zum Trennen der Mineralien mittels schwerer Lösungen*. Das Glasgefäß besteht aus einer ca. 22 cm langen Glasröhre A, die in der Mitte eine Einschnürung hat und am unteren Ende durch einen Glashahn mit weiter Bohrung verschlossen ist. In diese Röhre wird die schwere Fl. und das zu trennende Pulver gebracht. Nach erfolgter Scheidung wird ein Stopfen mit einer Kapillare B in die Röhre eingesetzt, so daß B mit seinem verdickten Ende in die eingeschliffene Einschnürung von A paßt. Man kann nun durch öffnen des Hahnes die Fl. und die gesunkenen Teilchen ablaufen lassen, in den unteren Teil eine Verdünnungsflüssigkeit bringen und denselben auswaschen etc. (Geological Magazine 14. 69—71; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 160. 21/4. Ref. BUSZ.) HAZARD.

O. Mügge, *Zur Hemiedrie des Sylvins*. Aus konz. KCl-Lösung, die mehrere Jahre im Zimmer gestanden hatte, schieden sich Kristalle aus, an denen die plagiédrische Hemiedrie (bis jetzt nur aus Ätzfiguren gefolgert) direkt beobachtet werden konnte. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 259—61. 1/5.) HAZARD.

Erich Kaiser, *Die Kristallform des Magnetkieses*. Aus den magnetischen

Unterss. von P. WEISS (Zürich) folgert Vf., daß der Magnetkies dem rhombischen System angehört. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 261—65. 1/5. Giefßen.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Über kristallisierten Pyrochroit von Långban*. Zusammen mit gediegen Blei, das Klumpen von mehreren kg Schwere bildete, mit etwas Cu, viel Schwerspat, gelbem Pyroaurit, einem barysilithähnlichen Mineral und schwarzem, erdigem Manganit kommt der Pyrochroit in mit Kalkspat gefüllten Sprüngen des gewöhnlichen Långbanerzes vor. Der Manganit ist Umwandlungsprod. des Pyrochroits. Letzterer bildet Säulen und Nadeln mit deutlichem, basalem Blätterbruch. Die bei Tageslicht lichthimmelblauen, bei Lampenlicht rötlichvioletten Kristalle werden bei beginnender Verwitterung braun. MAUZELIUS fand 77,3 MnO, 0,4 FeO, 1,7 MgO, Spur CaO, 20,9 H₂O. D. 3,2435. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 27. 37; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 166—67. 21/4. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

E. Casoria, *Über ein neues wasserhaltiges Aluminiumkaliumphosphat*. In einer großen Höhle des Alburnoberges bei Controne, Provinz Salerno, wurde Fledermausguano gefunden u. unter demselben ein Lager des neuen Minerals. Letzteres ist ein weißes Pulver, fühlt sich fettig an, ist in W. unl., ebenso in Essigsäure, ll. aber in HCl, HNO₃ oder in Ammoniumcitratlsg. Aus der Zus. 37,10 P₂O₅, 0,36 SiO₂, 22,89 Al₂O₃, 1,17 Fe₂O₃, 8,04 K₂O, 0,02 Na₂O, 0,61 NH₃, 7,87 H₂O bei 100°, 21,29 Glühverlust schließt Vf. auf die Formel (PO₄)₃Al₂K₂H + 7H₂O und möchte die Substanz *Palmerit* nennen. Dazu bemerkt ZAMBONINI, daß sich aus der Analyse die Formel K₂O·3Al₂O₃·3P₂O₅·19H₂O oder H₂KAl₂(PO₄)₃·Al(OH)₃ + 7H₂O ergibt, und daß eine ganz ähnliche Substanz von CARNOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 121. 152) aus Misserghin (Algerien) beschrieben worden ist. (Annali R. Scuola Sup. di Agricoltura di Portici 1904. 6/9; Z. f. Kristall. 42. 87. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Anton Pauly, *Zur mikroskopischen Charakterisierung des Sarkoliths*. Material vom Vesuv. Tetragonal (1 : 0,8836), gute Spaltbarkeit nach (110), einachsigt, deutlich optisch-positiver Charakter, starke Licht- und Doppelbrechung, Härte 5—6, D. 2,7. Gelatiniert mit HCl, schmilzt vor dem Lötrohr leicht zu weißem Email. Aus der Zus. 39,34 SiO₂, 21,63 Al₂O₃, 33,70 CaO, 0,36 MgO, 4,43 Na₂O, Sp. K₂O schließt Vf. auf die Formel Ca₃Na₂Al₂Si₂O₁₂ oder, da sich Na und K zu vertreten und dementsprechend zu variieren scheinen, 3(CaNa₂)Al₂Si₂O₁₂. Die sonst sehr ähnlichen Mizzonit und Melinophan haben niedrigere Brechungsponenten und negative Doppelbrechung. Vom Wollastonit, Spodumen, Glaukophan u. Lawsonit unterscheidet den Sarkolith seine Einachsigkeit, sowie der negative optische Charakter des Wollastonits und Glaukophans. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 266 bis 270. 1/5. Wien.) HAZARD.

G. D'Achiardi, *Über einige Mineralien aus den turmalinführenden Gängen des Granits von S. Piero in Campo (Elba)*. Als neu für den Fundort werden Pyrit u. Mispickel beschrieben. Der *Stilbit* (hauptsächlich von Fonte del Prete) hatte folgende Zus.: 57,91 SiO₂, 15,85 Al₂O₃, Sp. Fe₂O₃, 7,88 CaO, Sp. MgO, 0,68 K₂O + Na₂O, 2,73 H₂O zu 110°, 15,64 Glühverlust. (Processi Verbali Soc. Toscana di Scienze Natur. in Pisa 14. 89—96; Z. f. Kristall. 42. 75. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

E. H. Kraus u. W. F. Hunt, *Das Vorkommen von Schwefel und Cölestin bei Maybee, Michigan*. (Z. f. Kristall. 42. 1—7. — C. 1906. I. 1185.) ETZOLD.

Bäckström, *Die Eisenerzfelder von Ekströmsberg und Mertainen*. Das Ekströms-

bergfeld liegt 30 km östlich von Kirunavara, misst 50—55000 qm u. soll 100000000 t Erz enthalten. Das Erz ist Magnetit und Hämatit, ersterer im Durchschnitt mit 64,60 Fe und 1,20 P, letzterer mit 61,09 Fe und 1,44 P. Dieses Erz steht mit kalihaltigen Quarzporphyren u. Porphyriten in Verb., die Ergufsgesteine sind. Das Mertainfeld liegt 29 km südöstlich von Kirunavara, ist 8—10000 qm groß und enthält phosphorarmen Magnetit in Form von Erzbreccien mit einzelnen großen reinen Ausscheidungen. Auch dort ist Porphyrit in der Nähe, an dessen Grenzen vielleicht große reine Erzmassen zu erwarten sind. Der Porphyrit ist Syenitporphyrit mit starker pneumatolytischer Metamorphose. Der Oligoklasfeldspat ist meist umgewandelt (Skapolith), daneben stellt sich Biotit- u. Titanitbildung ein. Vf. meint, die Eisenmassen seien genetisch mit den Porphyritruptionen verbunden, seien pneumatolytisch entstanden durch Aufsteigen von flüchtigen Chloriden und Fluoriden von Fe, P und Ti, die sich nahe der Oberfläche mit W. zers. hätten. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 26. 180—85; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. I. 231. 21/4. Ref. DEECKE.) HAZARD.

L. Colomba, *Petrographische und mineralogische Beobachtungen über die Rocca di Cavour*. Der granitoidische Gneiss des in der piemontesischen Ebene gelegenen Hügels wird von Quarz- und Orthoklasgängen durchsetzt. Mit dem Orthoklas associiert oder in ihn eingelagert kommt *Adular* von folgender Zus. vor: 63,77 SiO₂, 19,66 Al₂O₃, 0,47 CaO, 15,24 K₂O, 0,67 Na₂O. (Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 39. 829—33; Z. f. Kristall. 42. 65. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) HAZARD.

E. Casoria, *Über die chemischen Veränderungen, welche die vesuvischen Laven durch Berührung mit Seewasser erleiden*. Das NaCl wirkt bei längerer Berührung namentlich auf den Leucit der Laven ein, und zwar wird das K durch Na ersetzt, so daß ein zeolithartiges Mineral entsteht. Auf den Augit ist das Seewasser ohne Wrkg. Von den Analysen gibt 1. die Zus. der zeolithartigen Substanz aus der Lava von Calastro, 2. die Zus. derselben Substanz aus der Lava von Grenatello bei Portici:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	+ FeO, Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Glühverl.	Summe
1.	51,38		27,90	5,45	1,69	2,55	7,08	3,87	99,92
2.	51,93		26,09	3,50	1,17	0,64	11,02	5,58	99,93.

(Annali R. Scuola Sup. di Agricoltura di Portici 1904. Sep. v. Vf.; Z. f. Kristall. 42. 87—88. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

F. Eckhardt, *Senkrecht hängender Spindelcylinder*. Die Cardanische Aufhängungsvorrichtung ist neuerdings von HAYEK bei der Konstruktion eines Spindelcylinders benutzt worden, nachdem schon PODA (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 22; C. 1901. I. 475) und im Anschluß hieran HEIM (Z. f. angew. Ch. 15. 1118; C. 1902. II. 1430) ganz ähnliche App. angegeben hatten. Vf. gibt die Abbildung eines gleich gebauten App., der schon seit 1887 in der PSCHORRSchen Brauerei zum Gradieren des fässigen Bieres benutzt wird. (Z. f. ges. Brauw. 29. 265—67. 27/4.) WOY.

Edmund Graefe, *Kalorimeter zur Heizwertbestimmung von Gasen*. Der GRAEFEsche App. soll einen handlichen u. billigen Ersatz für das JUNKERSsche Kalorimeter gewähren und besonders bei Heizwertbest. von Leucht-, Koksosen-, Schwel- und Destillationsgas, sowie mit Hilfe einer kleinen Abänderung auch zur Bewertung

heizbarer Gase, wie Generator- und Dawsongas, Verwendung finden. Das Prinzip des App. ist dasselbe, wie es HEMPEL (Z. f. angew. Ch. 14. 713; C. 1901. II. 442) beschreibt, nur dafs hier nicht die Zündung durch ein Wasserstoffflämmchen und die Verbrennung unter O-Zufuhr erfolgt. (Verf. und App. und dessen Vorteile sind im Original beschrieben.) (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 320—22. 15/3.)

BLOCH.

Hansen, *Der Stärkewert als Grundlage der Futterberechnung in Kontrollvereinen.*

Die Ermittlung des Futteraufwandes ist der schwierigste Teil der Arbeit der Milchkontrollvereine und hierin liegt die schwächste Seite der ganzen Organisation. Zwei Systeme stehen sich hier gegenüber: Die dänische Methode der Rechnung nach Futtereinheiten und die Geldwertrechnung. Beide Methoden haben grofse Schattenseiten, die Vf. eingehend bespricht. Vf. macht den neuen Vorschlag, den Futteraufwand unter Benutzung der von KELLNER vorgeschlagenen Stärkewerte zu bestimmen, und zwar in der Weise, dafs angegeben wird, wieviel kg Milch und Fett, resp. Butter mit 100 kg Stärkewert von den einzelnen Kühen produziert sind, und setzt die Vorteile dieser Rechnungsweise auseinander. (Milch-Ztg. 35. 181—83. 21/4. Bonn.)

WOY.

H. Baubigny, *Bestimmung des Kadmiums in einem flüchtigen oder organischen Salz.* (Vergl. S. 1509). Ist das Kadmiumsalz, welches aus seiner Lsg durch H_2S ausgefällt wird, flüchtig, wie z. B. das Chlorid oder Bromid, so gibt der Teil des Salzes, welcher durch das Sulfid mit niedergerissen wird, Veranlassung zu einem Verlust, wenn dieses Sulfid einer etwas zu hohen Temperatur ausgesetzt wird. Es genügt bereits, dafs die Lsg. des Sulfats, selbst wenn mit H_2SO_4 stark angesäuert ist, eine geringe Menge von HCl oder HBr oder von irgend einem Chlorid oder Bromid enthält, um eine Einäscherung des Filters zusammen mit dem Sulfidnd. praktisch unausführbar zu machen. In diesem Falle verfährt Vf. wie folgt. Man spritzt den ausgewaschenen, noch feuchten Sulfidnd. vom Filter wieder ab, giefst die Fl., sobald der Nd. sich abgesetzt hat, auf das Filter zurück und verascht letzteres, in dem sich nur noch eine sehr geringe Menge Sulfid und demnach nur noch Spuren des flüchtigen Salzes befinden, in der l. c. angegebenen Weise. Man vereinigt darauf den Glührückstand mit dem übrigen Sulfid und überführt die M. in das Sulfat. — Enthält das Kadmiumsalz eine organische S., so versetzt man die Lsg. mit einem starken Überschufs von H_2SO_4 u. filtriert, wenn die S. unl. ist, diese ab und wäscht sie mit angesäuertem W. aus. Man gelangt so, sei die S. unl. oder l., zu einer schwefelsauren Lsg. von Kadmiumsulfat, die man in der angegebenen Weise weiter verarbeitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 959—61. [25/4.*].)

DÜSTERBEHN.

Carl Neuberg, *Notiz über die Reaktion von Cholesterin mit δ -Methylfurfuroil.*

Die vom Vf. in Gemeinschaft mit Dora Rauchwerger angegebene Rk. auf Cholesterin (Festschrift für ERNST SALKOWSKI 279; C. 1904. II. 1434) kann nicht zur Unterscheidung von Cholesterin und Phytosterin verwendet werden. Phytosterin aus Baumwollsamöl gab den gleichen Ausfall der Probe wie gewöhnliches Cholesterin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 335. 25/4. [27/2.] Berlin. Abt. d. Patholog. Inst.)

RONA.

O. Schmatolla, *Zur Wertbestimmung des Glycerins.* Von den bisherigen Prüfungsmethoden für reines Glycerin scheint nur die Silberprobe fast immer genaue Resultate zu liefern, doch ist es ratsam, dieselbe mit den doppelten Mengen als wie im D. A.-B. IV. angegeben bei 75° auszuführen. Daneben empfiehlt es sich, noch folgende Proben anzustellen: Werden 5 ccm Glycerin mit ca. 5 ccm W. und ca. 5 Tropfen Phenolphthaleinlsg. vermischt, so mufs 1 Tropfen Kalkwasser eine deutliche, sich während einiger Minuten haltende Rotfärbung hervorrufen. In

der gleichen Mischung von Glycerin und W., welche mit 1 Tropfen einer 1%ig. Kongorotlg. versetzt ist, muß 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. HCl einen vollständigen Farbumschlag bewirken. — Zur Prüfung auf Metalle versetzt man 10 ccm Glycerin in etwa 0,5–1 cm dicker Schicht in einem Becherglase mit einigen Tropfen H₂S-Wasser oder, da nur Eisen in Betracht kommt, mit Tanninlg.; es darf keine Veränderung hervorgerufen werden. — Zur Unterscheidung von raffinierten und destillierten ist die Best. des Aschengehaltes am sichersten, der im destillierten Glycerin 0,1% nicht überschreiten darf. (Pharm. Ztg. 51. 363. 21/4. Lab. von THEODOR TEICHGRÄBER. Berlin.)

DITTRICH.

Adolf Jolles, *Zur quantitativen Bestimmung des Acetons*. Die Methode, die genaue Resultate ergibt, beruht auf der Addition von Natriumdisulfit an Aceton: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{NaHSO}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na}) \cdot \text{CH}_3$. Man versetzt die zu bestimmende Acetonlg. mit 3–4-fachem Überschuss an titriertem Disulfit u. titriert nach 30-stdg. Stehen mit Jodlg. zurück. Je 1 Mol. verbrauchtem Disulfit entspricht 1 Mol. Aceton. — Die Rk. zwischen Aceton u. Disulfit verläuft viel träger als bei den Aldehyden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1306–7. 21/4. [3/3.] BLOCH.

D. Ackermann, *Nachweis von Guanidin*. Das Benzolsulfoguanidin ist für den Nachweis des Guanidins neben Arginin zu empfehlen. Darst.: 3 g Guanidincarbonat in 30 ccm W. werden mit 6 ccm 33%ig. NaOH und 4 ccm Benzolsulfochlorid unter Schütteln erwärmt, beim Abkühlen scheiden sich die weißen Kristallnadeln von *Benzolsulfoguanidin* aus. Wird aus sd. W. und sd. A. umkristallisiert, F. 212°, in 100 ccm W. 0,02 g l. — Arginin gibt die swl. Benzulsulfoverb. nicht. Für die Anwendung des Verf. wird es sich empfehlen, die durch Ag und Ba fällbare „Argininfraktion“ der Eiweißprodd. darzustellen und, falls größere Mengen Arginin zu erwarten sind, diese als Pikrolonat zu entfernen, ehe man das Benzolsulfochlorid einwirken läßt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 366–67. 25/4. [5/3.] Heidel-RONA.

Carl Arnold, *Über zwei Methoden der quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers*. Die von GLASSMANN (S. 875) vorgeschlagene quantitative Bestimmung der Glucose mittels alkal. Quecksilbercyanid-, bezw. Quecksilberjodid-Jodkaliumlg. ist in der vorliegenden Form für kreatininhaltige Harne nicht anwendbar, da Kreatinin alkal. Quecksilberjodid-Jodkaliumlg. in der Kälte, alkal. Quecksilbercyanidlg. in der Wärme reduziert. Vf. ist damit beschäftigt, eine quantitative Best. des Kreatinins im Harn ausarbeiten, welche sich auf diese Eigenschaft stützt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1227–28. 21/4. [14/3.] Hannover. Chem. Inst. der tierärztlichen Hochschule.)

SCHMIDT.

Marion, *Optische Bestimmung des Gliadins in frischen Getreidemehlen*. Man digeriert 10 g Mehl mit 50 ccm A. von 73° in einem mit Kautschukstöpsel verschlossenen Kolben $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade von 40–45° unter öfterem kräftigem Schütteln, läßt auf 15–20° abkühlen, schüttelt jetzt mit höchstens 0,8 g Tierkohle 1–2 Minuten lang, filtriert und polarisiert die Fl. im 200 mm-Rohr. Ist a die abgelesene Ablenkung in Minuten, so ist % Gliadin = $0,0722 a$. Die Ablesung muß sehr genau erfolgen, dann gibt diese Methode aber recht gute Ergebnisse. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 134–36. 15/4. Nantes Manufactur Lefèvre-Utile.) Woy.

Cecil H. Cribb, *Über holländischen Käse*. Vf. hat in letzter Zeit mehrfach Proben von holländischem Käse angetroffen, die nur in ganz geringfügiger Menge Fett enthielten. Darauf hat Vf. sich mit Importhäusern für holländischen Käse in

Verb. gesetzt u. von ihnen 18 verschiedene Käsesorten erhalten, die alle am Markt vorhandenen Sorten holländischen Käse umfassen. Unter diesen Sorten ließen sich deutlich 3 Klassen unterscheiden. Die erste Klasse, aus 9 Proben bestehend, hatte 1,64—5,36% Fett, die zweite, 7 Proben, 12,45—18,37% Fett, die dritte, 2 Proben, 24,4—27,9% Fett. Der Preis ging mit dem Fettgehalte gleich. In der Literatur fand Vf. den Fettgehalt in holländischem Käse zu 19—33% angegeben, nur PEARMAIN und MOOR (*The Analyst* 19. 145) erwähnen eine Analyse mit 10,6% Fett. Mithin scheint sich in der Fabrikation von holländischem Käse eine große Änderung vollzogen zu haben, da jetzt auch Magermilch zu Käse verarbeitet wird, ohne daß das Produkt in seiner Bezeichnung eine Änderung erfahren hätte. Da holländischer Käse aus Magermilch durch den Mangel an Fett entschieden an Nährwert minderwertiger ist, außerdem aus dem gleichen Grunde sein W. viel schneller abgibt und fast steinhart wird, sieht Vf. in einem Verkauf derartiger Käsesorten ohne Deklaration der Herkunft aus Magermilch eine betrügerische Handlung u. verlangt gesetzliche Maßnahmen. (*The Analyst* 31. 105—11. April. [7/2.] Wox.

M. Siegfeld, *Beiträge zur Beurteilung der Butter*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 155—71; C. 1905. I. 1436) teilt Vf. die Ergebnisse weiterer Unterss. über die Zus. der Butter aus den Molkeereien Esenz und Hameln mit. Die RM.-Zahl in der Butter von Esenz ist, wie früher, am höchsten im April und Mai, sie sinkt im Oktober und steigt dann wieder, nur sinkt sie 1904 und 1905 nicht so tief wie früher, offenbar durch Einfluß anderer Fütterung oder Haltung der Kühe. Butter von Hameln gibt, wie früher nur im Oktober und November starke Steigerung der RM.-Zahl, offenbar infolge Rübenfütterung. Die Grenzen für die POLENSKESCHE Zahl müssen auch nach der vorliegenden Unters. erweitert werden; insbesondere wird sie erhöht bei Fütterung von zuckerhaltigen Substanzen oder Kokoskuchen. Sie ist daher zurzeit nur mit Vorsicht anzunehmen, gibt aber wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung der Butter. — Weniger von Bedeutung ist das mittlere Mol.-Gew. der nicht flüchtigen Fettsäuren, deren Grenzwerte weit auseinander liegen, und auch die VZ. Die „Differenzzahl“ schwankt ebenfalls stark und kann nach den Erfahrungen des Vfs. nicht zur Beurteilung von Butter dienen.

Aus den Unterss., deren Resultate tabellarisch und graphisch zusammengestellt sind, folgt, daß die VZ. mit der RM.-Zahl steigt, daß dagegen die Jodzahl u. das mittlere Mol.-Gew. der nicht flüchtigen Fettsäuren mit steigender RM.-Zahl sinken. Beziehungen zwischen Jodzahl und dem Mol.-Gew. der nicht flüchtigen Fettsäuren sind erkennbar, aber nicht so eng, wie THORPE annimmt. — Die RM.-Zahl ist also maßgebend für alle anderen u. mithin das wichtige Kriterium für Butterfett, ohne deren Best. eine Butter nie beanstandet werden sollte. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 145—64. April. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) DITTRICH.

Friedrich Eschbaum, *Über die Unterscheidung der verschiedenen Arten von Zucker im Harn*. Vf. zeigt, auf welche Weise man mit Hilfe der Reduktions-, Osazon-, Gärungsprobe, der Polarisation und der Resorcin- und Orcinspezialprobe die im Harn sich findenden Zuckerarten, Glucose, Lävulose, Laktose, Pentose und die gepaarten Glucuronsäuren voneinander unterscheiden kann. Die Reduktionsprobe fällt bei sämtlichen 5 Substanzen, die Osazonprobe nur bei der Glucose, Lävulose u. Pentose, die Gärungsprobe nur bei der Glucose u. Lävulose positiv aus. Wegen der großen Löslichkeit des Laktosazons versagt die Osazonprobe bei der Laktose. Die Laktose gärt erst nach 24-stdg. Einw. der Hefe. Glucose und Laktose drehen nach rechts, Lävulose und gepaarte Glucuronsäuren nach links. Für die polarimetrischen Unterss. empfiehlt Vf. den Polarisationsapp. mit Keilkompensation.

Die *Osazonprobe* wird in der vom Vf. modifizierten Form wie folgt ausgeführt. 5 Propfen Phenylhydrazin, 20 Tropfen Eg. und ca. 3 ccm Harn werden in einem Reagensglase über einer kleinen Flamme erhitzt und, vom Moment des Kochens ab gerechnet, 1 Min. im Sieden erhalten, dann sofort 22 Tropfen Natronlauge zugesetzt, noch einmal aufgekocht und 2 Stunden bei Seite gesetzt. Nun wird, ohne zu erschüttern, so viel abgegossen, dafs nur noch ein Tropfenrest zurückbleibt. Diesen letzten Tropfen bringt man auf einen Objektträger u. betrachtet ihn bei schwacher Vergrößerung. Der Tropfen muß sauer reagieren. Benutzt wird zweckmäfsig ein TK-Tropfglas mit 5 mm Abtropffläche. — Zur Vornahme der *Orcinrk. auf Pentose* bringt man 0,03 g fein pulverisiertes Orcin in ein 10 g-Glas mit Glasstöpsel, füllt das Glas mit HCl, D. 1,19, an u. gibt nach eingetretener Lsg. 1 Tropfen (TK-Tropfglas) einer vierfach verd. Eisenchloridlsg. hinzu. Von diesem stets frisch zu bereitenden Reagens bringt man etwa die Hälfte in ein Reagensglas, gibt höchstens 2 ccm Harn hinzu, mischt, stopft mit Watte zu, erhitzt bis fast zum Sieden und stellt bei Seite. Bei Ggw. von Pentose tritt allmählich eine smaragdgrüne Farbe auf, die bald in Dunkelgrün übergeht. (Apoth.-Ztg. 21. 330—31. 28/4. 344—46. 2/5. [23/3*.] Vortrag auf d. Berliner Apoth.-Verein.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Über neue Cocainreaktionen.* (Vgl. S. 974.) Wird etwas fein zerriebenes Cocainchlorhydrat mit 1 Tropfen SnCl_2 -Lsg. befeuchtet, die entstehende farblose Fl. so lange mit konz. Natronlauge versetzt, bis die anfängliche käsige Ausscheidung wieder gel. ist, die M. eingetrocknet und erhitzt, so färbt sich der Trockenrückstand beständig grau bis tiefschwarz, je nach der Menge des vorhandenen Alkaloids. *Morphin* verhält sich gegen diese alkal. SnCl_2 -Lsg. genau wie Cocain, dagegen zeigen die beiden Alkaloide gegen eine alkal. Zinnsäurelsg. ein verschiedenes Verhalten. Während Morphin geschwärzt wird, verhält sich Cocain diesem Reagens gegenüber völlig passiv. — SbCl_5 + Natronlauge reagieren auf das Cocain in gleicher Weise, aber weniger intensiv, als SnCl_2 + Natronlauge. — Wird ein Gemisch von Cocain, bezw. Morphin mit weißem Quecksilberpräzipitat, HgClNH_2 , nach Zusatz von 1 Tropfen Natronlauge erhitzt, so färbt sich das cocainhaltige Gemisch gelb, das morphinhaltige intensiv schwarz. — Breitet man fein pulverisiertes HgCl_2 in dünner Schicht auf einer Porzellanplatte aus, trägt an verschiedenen Stellen dieses Pulvers Kriställchen von Cocainchlorhydrat ein und versetzt die M., ohne sie umzurühren, mit einigen Tropfen Natronlauge, so treten in dem gelben HgO an den alkaloidhaltigen Punkten dunkelrote, braunrote, bisweilen fast schwärzliche Kristalle auf. Wird die Reaktionsm. erwärmt, so nimmt die Umgebung der Kristalle eine ebenfalls rötliche Färbung an. Die Rk. ist weniger charakteristisch, wenn das HgCl_2 mit dem Cocainchlorhydrat innig gemischt wird. — Erwärmt man ein Gemisch von Ammoniumpersulfat und Cocainchlorhydrat gelinde mit etwas Natronlauge, so verwandelt sich die M., wenn sie trocken wird, mit fast explosionsartiger Heftigkeit in einen dunklen, roten oder rotbraunen Körper. — H_2O_2 reagiert mit Cocain nicht.

Wird die farblose Lsg. von Cocainchlorhydrat in 1 Tropfen konz. H_2SO_4 stark erhitzt, so erscheint am Rande des Tropfens emige Augenblicke lang eine dunkelblaue, manchmal auch violette bis schwärzliche M.; beim Erkalten nimmt die Fl. dann eine bleibende dunkle Farbe an. — HNO_3 verwandelt das Cocainchlorhydrat beim Erwärmen in eine Art farblosen, glänzenden Firnis, der sich in SnCl_2 + Natronlauge löst, ohne aber die eingangs erwähnte Farbenk. zu geben. — Wie HNO_3 verhält sich auch HCl ; wird der farblose Firnis mit SnCl_2 erhitzt, so tritt eine intensive blauschwarze Färbung auf. — Wird ein Gemisch von Cocainchlorhydrat und Natrlumbisulfat mit einigen Tropfen W. und HNO_3 eingetrocknet, der Rückstand mit konz. Natronlauge erhitzt und darauf mit NH_3 versetzt, so entsteht,

besonders beim Erhitzen, eine blaue, dunkelblaugraue oder graue Färbung. — Wird etwas Cocainchlorhydrat mit 1 Tropfen konz. Wismutchloridlsg. erhitzt, so bildet sich eine farblose, harzige M., die auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge weißes Wismuthhydroxyd abscheidet, während Morphinchlorhydrat bei der Einw. von Wismutchloridlsg. sofort eine amorphe, intensiv rotbraun gefärbte M. bildet. (Pharm. Centr.-H. 47. 347—53. 3/5.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Theodor Meyer, *Die neuesten Fortschritte im Bleikammerprozess*. (Vgl. LÜTY, Z. f. angew. Ch. 18. 1253; C. 1905. II. 523; KAUFFMANN, Z. f. angew. Ch. 18. 1628; C. 1905. II. 1468; NEUMANN, S. 100 und 1578; SCHLIEBS, S. 408; HÜPPNER, S. 710; NIEDENFÜHR, S. 878; HÄRTMANN, BENKER, S. 975.) Vf. hebt die Vorzüge des Tangentialsystems gegenüber dem von LÜTY erwähnten Rundkammersystem ohne Tangentialprinzip hervor. Für die vorteilhafteste Stellung des Ventilators hält er die zwischen Glover und Kammern, da das Gasvolumen dort geringer ist als vor dem Glover, da ferner der Ventilator sich wegen des HNO₃-Gehalts der Gase als Säureproduktionsapp. betätigen kann, und die Abkühlung der Gase dort nicht schädlich ist. (Z. f. angew. Ch. 19. 523—25. 23/3. [12/2]) BLOCH.

L. Friderich, *Die elektrochemische Darstellung der Salpetersäure*. Die Arbeit behandelt die theoretischen Verhältnisse bei der B. der N-O-Verbb., die durch andere Forscher bearbeitet worden sind, und die technischen Methoden der Darst. von HNO₃. (Mon. scient. [4] 20. I. 332—40. Mai.) MEUSSER.

O. Boudouard, *Die Schlacken der Hochöfen*. Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über den Wert, den Zweck, die Zus., Natur und Eigenschaften der Hochofenschlacken berichtet Vf. über seine Verss. zur Best. der Schmelzbarkeit der Kalksilikate u. -aluminate u. der Tonerdekalksilikate, wobei er sich der Methode der Best. der Sintertemperaturen bediente. Als Ausgangsmaterial wurden Gemische von Sand, weißem Marmor und calcinierter Tonerde von gleichmäßigem Feinheitsgrade benutzt, welche mit W. zu einer plastischen M. angestofsen wurden. Aus dieser M. stellte sich Vf. dreieckige Pyramiden von der Form der SEGERSchen Kegel dar. Diese Pyramiden wurden zusammen mit SEGERSchen Kegeln im Fletscher-, bezw. Devilleofen erhitzt und auf diese Weise die Sintertemperaturen der Versuchspyramiden, die praktisch als FF. gelten können, ermittelt.

Unter den Tonerdesilikaten, der F. der SiO₂ zu 1830° angenommen, erwies sich das Gemisch 10SiO₂ + Al₂O₃ als am leichtesten schm. (1690°). Die Kurve der Kalksilikate ist ziemlich unregelmäßig; sie zeigt ein Maximum für SiO₂·CaO und ein Minimum für 10SiO₂·7CaO. Nach RICHARDSON schm. die Di- und Tricalciumsilikate höher, als Pt; nach den Beobachtungen des Vf. schm. dagegen das Dicalciumsilikat sicher unterhalb 1500°, das Tricalciumsilikat bei der gleichen Temperatur, wie das Pt. Die Schmelzkurven der Kalksilikate und -aluminate zeigen, daß ein geringer Zusatz von SiO₂ oder Al₂O₃ zum Kalk genügt, um dessen F. beträchtlich herabzudrücken. Ein Zusatz von Kalk zur Tonerde tritt weniger deutlich in Erscheinung.

Die Resultate bezüglich der Schmelzbarkeit der Tonerdekalksilikate präzisieren und erweitern die Schlusfolgerungen von AKERMAN und GREDT. Die folgende Tabelle bezieht sich auf Tonerdekalksilikate, bei denen das Verhältnis des SiO₂-Sauerstoffs zum Basensauerstoff gleich 1 ist:

$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sauerstoff}}{\text{CaO-Sauerstoff}}$	GREDT	AKERMAN	BOUDOUARD
0	1570°	—	1460°
0,33	1439°	1267—1246°	1380°
1,0	1410°	1205°	1345°
1,50	1468°	1333—1290°	1370°
2,33	1613°	1537—1410°	—
3,0	>1671°	—	1510°

Den niedrigsten F. (1345°) zeigt in Übereinstimmung mit GREDT (1410°) das Tonerdekalksilikat aus 40,0 SiO₂, 22,7 Al₂O₃ und 37,3 CaO. Durch einen Zusatz von Al₂O₃ zu einem Kalksilikat wird die Schmelzbarkeit zuerst erhöht, dann erniedrigt. Je basischer ein Silikat ist, um so mehr Al₂O₃ muß es enthalten, um schmelzbar zu sein. Bei einem SiO₂-Gehalt über 30% nimmt die Schmelzbarkeit bis zu 25% Al₂O₃ beträchtlich zu, um dann rasch zu fallen. Bei einem SiO₂-Gehalt von 30% ändert sich die Schmelzbarkeit bis zu 35% Al₂O₃ nur sehr wenig, nimmt aber weiterhin ziemlich rasch ab. Bei einem SiO₂-Gehalt unter 30% steigt die Schmelzbarkeit anfangs beträchtlich bis zu 50% Al₂O₃, um dann sehr rasch zu fallen. Die Kurven zeigen im allgemeinen 2 Minima. Die der Schmelzkurve der binären Verbb. entsprechende Schmelzfläche der Tonerdekalksilikate zeigt 2 Maxima, 1510 und 1500°, entsprechend den Silikaten SiO₂·Al₂O₃·2CaO, bzw. SiO₂·Al₂O₃·8CaO, und 3 Minima, 1300, 1360 und 1390°, entsprechend den Silikaten 5,5SiO₂·Al₂O₃·3CaO, SiO₂·3Al₂O₃·8CaO, bzw. SiO₂·5Al₂O₃·9CaO. — Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 137—48. 15/4. Lab. von MOISSAN.) DÜSTERBEHN.

H. Ost, Die Verwertung der Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verfahren. (Vortrag vor dem Verband techn.-wissensch. Vereine zu Hannover.) 30% des N des Diffusionssaftes (Gehalt 0,2% an N) werden bei der Scheidung und Saturation ausgefällt und als Dünger (Scheideschlamm) nutzbar gemacht; 30—40% gehen beim Eindampfen des Saftes (noch ungenutzt) als NH₃ fort, 20% gelangen in die Melasse und schließlich in sehr konz. Form in die Schlempe. Die dicke Schlempe enthält 4% N. Nahezu die Hälfte ihrer Trockensubstanz machen organ. Stickstoffverbb. aus, Betain (Trimethylglykokoll), Spaltungsprodd. des Eiweißes und Amine; sie sind sämtlich optisch-aktiv, in salzsaurer Lsg. stärker rechtsdrehend als in neutraler, erschweren in der Melasse die Ermittlung des Zuckergehaltes durch Polarisation und sind starke Melassebilder. Redner schildert die Bemühungen französischer Fabriken, diesen N der Schlempe als Methylamine, NH₃ und Methylchlorid, NH₃ und HCN nutzbar zu machen, die technische Lösung des Problems gelang jedoch erst 1894 der Dessauer Zuckerraffinerie dadurch, daß sie ihr Hauptaugenmerk auf die Gewinnung von Cyanprodd. richtete, nämlich von *Cyanatrium* und zugleich *Ammoniumsulfat*.

Der Betrieb zerfällt in vier Abteilungen: 1. Die Destillation der Schlempe; sie erfolgt in liegenden Schamottretorten und liefert Gase, Teer und Schlempekohle, welche letztere K₂CO₃ und fein verteilten C enthält und auf Pottasche verarbeitet wird. — 2. Das Überhitzen der Schlempegase. Die aus den Retorten abziehenden Gase bestehen aus Wasserdampf, CO₂, CO, H, CH₄, wenig schweren KW-stoffen, N, NH₃, Methylaminen und Methylalkohol; sie werden in einem durch Generatorgase auf 1000° gehaltenen Schamottesteinüberhitzer „cyanisiert“, es entsteht reichlich *Blausäure*, deren B. aber wissenschaftlich noch nicht erklärt werden kann. Von Einfluß auf deren Ausbeute sind der Gehalt der Gase an H, CH₄ und

H₂O; zu hohe Temperatur zerstört die Blausäure wieder; mit der B. der HCN verschwinden die Methylamine, der Gehalt an NH₃ bleibt aber ziemlich unverändert; das Gas, das den Überhitzer — in ihm findet sich reichlich C abgeschieden — verläßt, hat die Zusammensetzung: 7 Vol.-% HCN, 7% NH₃, 8% KW-stoffe (meist CH₄), 12% H, 18% CO, 24% CO₂ und 24% N und wird in einem Rohrsystem, das von den Retorten bis zur letzten Absorption unter Unterdruck steht, 3. zur Kondensation des Ammoniaks und der Blausäure durch Kühl-, Wasch- und Absorptionsapp. geleitet, die anfangs konz. Eisenvitriollsg. enthielten, wobei der „Blauschlamm“, eine unl. *Ferrocyanammoniumverb.* von der Zus. 2NH₄Cy + FeCy₂ oder (NH₄)₂Fe·[Fe(Cy)₆]₂, erhalten wurde, daraus durch Schmelzen mit Na Cyanatrium. Jetzt wird die Blausäure direkt als *Cyanatrium* gewonnen. Die übrigbleibenden Gase kehren als Heizstoff zu den Retortenöfen zurück.

4. Herstellung der Verkaufsware. Das Cyanid kommt in geschmolzenen Kuchen oder in losen Kristallen als 98—100%ig. Cyankalium in den Handel, obwohl es fast immer Cyanatrium ist; sein Cyangehalt verhält sich zu dem der K-Verb. wie 100:75,3, also ist das „100%ige“ Cyanid aus 75,3% NaCy u. 24,7% Fremdsalzen, Carbonat, NaOH, Cyanat und Chlorid zusammengesetzt; neuerdings kommen reine Präparate von 128—130%, auf KCy berechnet, in den Handel, da die Cyanidlsg. nun im Vakuum ohne erhebliche Zers. eingedampft und durch fraktionierte Kristallisation von Fremdsalzen (besonders Carbonat) getrennt werden kann. Beim KCy fällt beim Eindampfen zuerst das wl. wasserfreie KCy, dann K₂CO₃, beim NaCy zuerst Na₂CO₃, dann NaCy + 2H₂O, über 30° jedoch wasserfreie Kristalle von NaCy.

Die überhitzten Gase enthalten Naphtalin und Acetonitril, welch letzteres dem NaCy als essigsäures Natrium beigemischt sein kann; ein Teil des Schlempestickstoffs geht in Pyridin über. — Redner schildert dann noch einen Braunkohlengaserzeuger, System TURK, streift den Übelstand der schlechten Gerüche des Teers, die auf die Reinigung der Abwässer gerichtete Sorgfalt und kommt in der Stickstoffbilanz zum Schluss, daß etwa 1/2 des N der Schlempe verloren geht, 1/4 als NaCN und ebensoviel als (NH₄)₂SO₄ gewonnen wird. (Z. f. angew. Ch. 19. 609—15. 6/4.) BLOCH.

Theodor Sedlmayr, *Gerste und Mälzerei in den Vereinigten Staaten*. Vf. faßt seine Beobachtungen in den Vereinigten Staaten dahin zusammen: Die amerikanischen sechszeitigen Gersten weichen und wachsen rascher u. vertragen höhere Temperaturen. Die Kastenmälzerei arbeitet hier günstiger und ökonomischer wie das Trommelsystem. Die Kastenmälzerei vermag Qualitätsresultate zu erzielen, die man auf der Tenne nur unter ganz günstigen Bedingungen erreichen kann, ganz abgesehen von besseren Ausbeuten u. gleichmäßigem Betrieb durch 365 Tage. (Z. f. ges. Brauw. 29. 261—65. 27/4. Chicago.) Woy.

W. S. Williams, *Antimonverbindungen als Fixierungsmittel für Gerbsäure*. Vf. untersuchte den Verlauf der Antimonaufnahme durch tannierten Stoff aus äquivalenten Lsgg. der folgenden Antimonpräparate: Natriumantimonfluorid, NaF·SbF₃, Brechweinstein, Natriumantimonyltartrat, Na(SbO)C₂H₃O₅·1/2H₂O, „FROELICH'S Patentantimonsalz“, SbF₃Na₃(SbO)(C₂O₄)₃·xH₂O, saures antimonylmilchsaures Natrium, „Antimonin“, [(SbO)(C₃H₃O₃)₂Ca₂(C₃H₃O₃)₄·2C₂H₃O₃, Kaliumantimonoxalat, Sb(C₂O₄)K₃·6H₂O. Es ergab sich, daß die Fähigkeit der Tannifikation bei den verschiedenen Antimonpräparaten proportional ist ihrem Gehalt an Antimonoxyd. Brechweinstein u. das entsprechende Na-Salz geben ihr Antimon langsam ab, schneller die Fluoride und Oxalate, am schnellsten die Laktate. Ein nachteiliger Einfluß der frei werdenden Säure ist (selbst bei den Fluoriden) kaum zu konstatieren; die dahin gehen-

den Angaben sind stark übertrieben. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 357—59. 30/4. [2/3.*] Boston. New-England.) PRAGER.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neuen Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei*. Fortsetzung von S. 164. (Mon. scient. [4] 20. I. 341 bis 351. Mai.) PRAGER.

F. E. Burnham, *Zusammensetzung und Eigenschaften von Weichmachmitteln für Baumcolle*. Baumwollgarne haben die Eigenschaft, beim Färbeprozess hart zu werden. Zur Verminderung oder Vorbeugung dieser Härtung benutzt man Weichmachmittel, die im wesentlichen eine Mischung von W., Seife und Fett sind. Andere Stoffe, mit Ausnahme von Glycerin, sind wertlos, z. B. Na-Silikat, Harz, Stärke, Ton. Natronseifen sind zwar billiger und lassen die Verwendung eines Fettes mit niedrigerem F. zu, härten aber selbst das Garn u. neigen zum Trocknen, schützen aber das Fett mehr vor dem Ranzigwerden. Kaliseifen sind vorzuziehen, befördern aber das Ranzigwerden gewisser Fette. Mineralöle und Fischöle sind ganz auszuschließen. Vom Fett, bezw. Öl soll nur so viel genommen werden, da es von der Seife noch in Emulsion erhalten wird. Das beste Mischungsverhältnis ist 7 Teile W., 3 Teile Seife, 1 Teil Öl. Für Natronseifen sind Olivenöl oder Maisöl, für Kaliseifen Rinds- oder Hammeltalg die beste Fettbeigabe. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 295—96. 16/4. [2/2.*] Boston.) Woy.

E. Börnstein, *Beobachtungen an gewissen Steinkohlenteeren*. Vf. ergänzt die früheren Mitteilungen (vgl. S. 497) über den Teer aus Altendorfer Eßkohle. Diese Kohle zeigte bei der MUCKSchen Tiegelprobe einen Koksgehalt von 82,5%. Bei Erhitzung bis 450° betrug die Ausbeute 9 g Teer, bei Erhitzung bis 500° 20,6 g Teer aus 1 kg Kohle. Der Teer zeigte D. 1,03, er enthielt 83,3% C, 7,8% H, 2,2% O. Die Paraffinbest. nach HOLDE fiel negativ aus, dagegen konnte aus den über 350° destillierenden Anteilen *Isomethylantracen*, $C_{16}H_{14}$, und *Cracken*, $C_{24}H_{18}$, isoliert werden. Zwei andere magere Steinkohlensorten (von der Gewerkschaft Baaker Mulde und von der Zeche Hamburg der Gewerkschaft Hamburg und Franziska) mit den Koksausbeuten 85,5, bezw. 82,2% gaben, in gleicher Weise dest., ganz analoge Teere.

Während die gebräuchlichen Fett- und Flammkohlen (mit Koksausbeuten bis zu 80%) bei hoher Zersetzungstemperatur Teere, welche reich sind an aromatischen KW-stoffen, bei niedriger Zersetzungstemperatur aber H-reiche, paraffinhaltige Teere geben, liefern also die mageren, geologisch älteren Kohlen (mit Koksausbeuten über 80%) auch bei niedriger Zersetzungstemperatur Teere, welche H-arm und paraffinfrei sind und kleine Mengen aromatischer KW-stoffe enthalten. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß der hohe Druck, der im Erdinnern vielleicht um Jahrtausende länger auf die älteren Kohlenlager gewirkt hat als auf die jüngeren, in dieser langen Zeit die Zus. und Konst. der Steinkohlen in analoger Weise verändert hat, wie wir es durch die hohen Temperaturen der Öfen bei den Teeren in kurzer Zeit erreichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1238—42. 21/4. [8/3.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) PRAGER.