

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gerhard Just, *Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln*. Mit dem von OSTWALD angegebenen, von TIMOFEJEV u. STEINER bei ihren Verss. benutzten App. wurde die Löslichkeit von Kohlensäure in 44, von Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff in je 17 Fll. bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Bezüglich des Einflusses der Konstitution auf das Lösungsvermögen ergaben sich nur bei Kohlensäure einige wenige qualitative Regelmäßigkeiten. Die Löslichkeit nimmt in der Reihe der AA., Fettsäuren, aromatischen KW-stoffe u. Essigsäureester mit steigendem Molekulargewicht ab. Isomere Verb., z. B. Methylacetat und Propionsäure, zeigen ein sehr verschiedenes Lösungsvermögen. Bei Kohlensäure wurden auch Löslichkeiten in Flüssigkeitsgemischen bestimmt, nämlich in solchen aus W. und Methylalkohol, Chlf. u. Bzl. und Äthylalkohol u. Bzl. Vergleicht man die Reihenfolgen der untersuchten Fll. nach ihrem Lösungsvermögen für die vier Gase, so zeigen sich gewisse Ähnlichkeiten, aber auch viele Abweichungen. Glycerin, W. und Anilin haben die geringsten, die Essigsäureester die größten Lösungsvermögen für alle vier Gase. Das Verhältnis der Löslichkeiten je zweier Gase in den verschiedenen Lösungsmitteln variiert stark. Nur für Kohlenoxyd u. Stickstoff ist das Verhältnis für alle Lösungsmittel nahezu das gleiche, nämlich etwa 1,44 mit Abweichungen von 3–4%. Das liegt vielleicht an der Gleichheit des Molekulargewichtes u. der kritischen Konstanten beider Gase. Bei steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Kohlenoxyd, Stickstoff u. Wasserstoff in allen Fll. mit Ausnahme des W. u. des Anilins für den Wasserstoff zu. Dagegen nimmt die Löslichkeit der Kohlensäure mit steigender Temperatur immer ab. Bei ihr ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit in der Regel um so größer, je größer die Löslichkeit selbst ist. (Z. physik. Ch. 37. 342 bis 367. 31/5. Leipzig. Physik.-chem. Inst.)

BODLÄNDER.

M. Le Blanc, *Über Diaphragmen*. Es wird im Anschluß an die frühere Mitteilung (Z. f. Elektrochemie 7. 290; C. 1901. I. 3) über weitere Verss. mit säurefesten Diaphragmen der Firma VILLEROY & BOCH in Mettlach berichtet. Es gelang der Firma, säurefeste Diaphragmen von noch geringerem Widerstand darzustellen. Bei einer Stromdichte von 0,03 Amp./qcm bewirkte eine 5 mm dicke Platte einen Spannungsabfall von 0,17 Volt. Der Widerstand der PUKALL'schen M. ist größer, als der der neuen M., u. kleiner als der der früheren von VILLEROY & BOCH dargestellten M. Die Diffusion durch die neue M. ist größer, als durch die alte, und diese läßt einen etwas stärkeren Diffusionsstrom zu, als die PUKALL'sche M. Die Widerstände sind für die beiden Mettlacher MM. 1 : 3 bis 4, für die neue Mettlacher zur PUKALL'schen M. 1 : 4. Man sollte durch Verengerung der Poren, z. B. durch gelatinöse Kieselsäure, die Diffusion praktisch zum Verschwinden bringen können, ohne die Leitfähigkeit ganz aufzuheben. Es nimmt die Leitfähigkeit bei gleicher Porenzahl proportional dem Querschnitt jeder Pore zu; dagegen steigt die Diffusion proportional dem Quadrat des Querschnittes; diese nimmt also bei Verringerung des Querschnittes weit schneller ab, als die Leitfähigkeit. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 653—56. 30/5.)

BODLÄNDER.

B. A. Lehfeldt, *Über Herrn Jahn's Messungen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten*. Nach der Ansicht des Vf.'s können die Messungen der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten, die JAHN (Z. physik. Ch. **33**. 545; C. **1900**. II. 78) ausgeführt hat, nicht zum Beweise der Geltung des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten dienen, weil in der NERNST'schen Formel, mit Hilfe deren JAHN die Ionenkonzentrationen aus den elektromotorischen Kräften berechnet, schon die Voraussetzung der Geltung des Massenwirkungsgesetzes enthalten sei. Vf. stellt andere Formeln zur Auswertung der JAHN'schen Zahlen auf und berechnet damit, daß die Dissociation der Lsgg. sogar größer sei, als die Leitfähigkeit ergibt, während JAHN den entgegengesetzten Schluss zieht. Es ist möglich, aber nicht sicher, daß das Massenwirkungsgesetz gilt, und daß die scheinbaren Abweichungen von ihm ausschließlich darauf beruhen, daß das BOYLE'sche Gesetz für die osmotischen Drucke auch verdünnter Lsgg. nicht gilt. (Z. physik. Ch. **37**. 308 bis 314. 31/5.) BODLÄNDER.

Emil Bose, *Über die freie Bildungsenergie des Wassers und über eine neue lichtempfindliche Elektrode*. Die *EMK* der Knallgaskette hat einen höheren Wert als bisher meist angenommen wurde; sie steigt bis auf 1,1242, ohne daß man sicher ist, damit den höchsten Wert erreicht zu haben. Der Vf. suchte einen oberen Grenzwert dadurch zu bestimmen, daß er die Elektroden elektrolytisch bei kleinen Stromdichten mit den Gasen belud und dann den Gang der *EMK* untersuchte. Es trat eine angenäherte Konstanz bei 1,1542 Volt bei 25° ein. Wenn dies der obere 1,1242 der untere Grenzwert ist, so kann der wahre Wert auf $1,1392 \pm 0,0150$ Volt geschätzt werden, woraus sich die freie Bildungsenergie des Wassers zu 52654 ± 693 Kalorien ergibt.

Gelegentlich dieser Verss. wurde an Goldelektroden beobachtet, daß das Potential der Sauerstoffelektrode im Lichte kleiner ist als im Dunkeln. Die Anode hatte sich bei der Ladung mit einer rötlichgelben, durchsichtigen, anscheinend kolloidalen Schicht, wahrscheinlich von Goldhydroxyd bedeckt. Nur an ihr übt das Licht einen Einfluß nicht an der Kathode. Auch diese wird bei der Ladung verändert, indem sie schwammig wird, erheblich an Volum zunimmt und schließlich eine schöne, matte, samtbraune Farbe annimmt. Die elektromotorische Kraft der Anode wird wesentlich durch das violette Licht erniedrigt. Gelb und grün sind ohne jeden Einfluß. Rot und Infrarot haben die entgegengesetzte Wirkung wie Violett, indem sie die elektromotorische Kraft erhöhen. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. Elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie **7**. 672—75. 30/5.) BODLÄNDER.

Giacomo Ciamician u. P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. (I. Mitteilung.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1530. — C. **1901**. I. 770.) FROMM.

B. Neumann, *Über Elektrolytichrom*. Chrom läßt sich metallisch aus Lsgg. seiner einfachen Salze niederschlagen, wenn die Kathodenlauge sehr stark gerührt wird, die Salzkonzentration und die Stromdichte sehr hoch sind. Die Stromdichte muß etwa 9 Amp./qdm sein, damit sich Metall absetzt; sonst bildet sich Oxyduloxyd. Höhere Stromdichten verbessern die Ausbeuten nicht. Bei steigendem Chromgehalt der Lsg. steigen die Stromausbeuten; man kann sie bis auf 89,5% bringen. Es wurden Lsgg. des Chlorids und Sulfats angewandt; das Acetat giebt schlechte Resultate. Die Temperatur darf nicht über 50° sein. Das Metall ist schalig oder traubig, bildet Schichten von mehreren mm Dicke, ist hellgrau und metallglänzend. Es ist hart, spröde und sehr rein. Es scheinen sich aber zwischen den einzelnen Schichten dünne Häute von Oxyd zu bilden. Das Elektrolytichrom zeigt nicht periodische Änderungen der Auflösungsgeschwindigkeit, verhält sich aber in bezug auf Aktivität und Passivität, wie das von HITTORF untersuchte, von GOLDSCHMIDT dargestellte

Metall. Die Spannung gegen die Normalquecksilberelektrode ist für das Sulfat +0,258, für das Chlorid +0,241, für das Acetat +0,239. Das Chrom ist also um etwa 0,27 Volt edler als Zink und um 0,08 Volt unedler als Kadmium. — In der Debatte, an der GOLDSCHMIDT, MÜLLER, ABEGG, OSTWALD u. HABER teilnahmen, wurde das Verhalten des Chroms gegen Lsgg. behandelt. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. Elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 656—61. 30/5.)

BODLÄNDER.

V. Rothmund, *Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung*. Es wird die Löslichkeit eines Stoffes entgegen dem DALTON'schen Gesetze durch Zusatz eines anderen Stoffes erniedrigt. Es läßt sich der Beweis führen, daß, wenn ein Stoff die Löslichkeit eines anderen erniedrigt, auch seine Löslichkeit durch diesen erniedrigt werden muß. Ist L_1 die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten in W., l_1 in der gesättigten Lsg. eines Elektrolyten, L_2 die Löslichkeit des letzteren in W., l_2 seine Löslichkeit in der gesättigten Lsg. des Nichtelektrolyten u. i der VAN'T HOFF'sche Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten, so folgt thermodynamisch die Beziehung:

$$l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = i l_2 \ln \frac{L_2}{l_2}.$$

Diese Beziehung wurde experimentell durch Verss. von Wilsmore über die Löslichkeit von Phenol u. Kaliumsulfat in gemeinsamer Lsg. bestätigt. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. Elektrochem. Ges. [19/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 675—78. 30/5.)

BODLÄNDER.

Louis Kahlenberg, *Über eine verbesserte Methode zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme und über die latente Verdampfungswärme des Pyridins, Acetonitrils und Benzonitrils*. Den Grund zur Ausbildung des Verf. gab eine Ungereimtheit, die für gewisse Metallsalzlösungen in den erwähnten Lösungsmitteln in dem Sinne besteht, daß die Lsgg. gute Leiter zweiter Klasse sind, während den Salzen nach Siedepunktsbestimmungen normales Molekulargewicht zukommt. Um die empirisch bestimmte Siedekonstante zu kontrollieren, hat der Vf. die Verdampfungswärme bestimmt zur Berechnung der Konstanten mit Hilfe der bekannten VAN'T

HOFF'schen Beziehung. Die Versuche mit den von BERTHELOT und SCHIFF angegebenen App. ergaben, daß die Ergebnisse namentlich bei Stoffen mit kleiner spezifischer Wärme durch Überhitzung entstellt werden.

In beistehender Figur 10, welcher den verwendeten App. zur Anschauung bringt, ist das zur Aufnahme der Heizvorrichtung dienende Reagenrohr etwas größer gezeichnet. Dasselbe hat eine Länge von 17 cm u. einen Durchmesser von 3,5 cm. In den Boden ist die Röhre *a* eingeschm., welche in den Kühler bei *b* durch

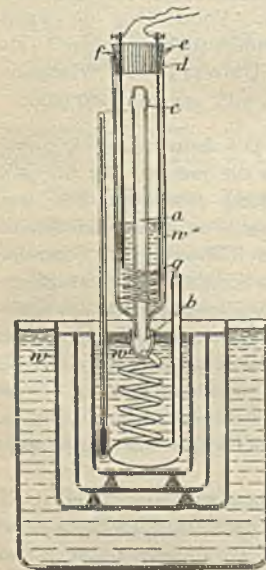


Fig. 10.



Fig. 11.

einen Glasschliff geht. Bei *c* sind zwei große seitliche Öffnungen, durch *d* sind die Röhren *e* u. *f* geführt, in welche die Enden der Platindrachtspirale *g* eingeführt sind.

Die Spirale besteht aus einem 40 cm langen, ziemlich starken Platindraht. Die äußere Verb. ist durch Quecksilber und Kupferdrähte, welche in *e* und *f* tauchen, hergestellt. Der Teil *b*, in welchen *a* mündet, ist zur Vermeidung der Kondensation ziemlich kurz.

Das Kalorimeter ist mit einem schweren Asbestdeckel, der mit Zinnfolie überzogen ist, bedeckt. Zum Schutze gegen Wärmestrahlung ist der Raum zwischen dem Kalorimeter u. der Retorte und die letztere mit Baumwolle umgeben. Das Kalorimeter bestand aus dünnem, mit Nickel belegtem Kupferblech. Zur Temperaturmessung diente ein BECHMANN'sches Thermometer. Ein einfacherer App., dessen Einrichtung nach dem Gesagten zu verstehen ist, ist in Fig. 11 dargestellt. Derselbe kann für alle Fl. benutzt werden, die Kautschuk nicht angreifen. Letzteres bietet dann gleich einen wirksamen Schutz gegen Wärmestrahlung. Zum Heizen diente ein Strom von 8—15 Ampères.

Die Resultate der Verdampfungswärmen, die zur Prüfung des App. bestimmt wurden, sind für: A. 203,05, Benzol 93,55, W. 535,7, Äthyljodid 46,0, Äthylformiat 98,9 und Äthylacetat 90,9. Die Werte für die anderen Stoffe sind:

	Spezifische Wärme	Temperaturbereich	Verdampfungswärme beim Kp.
Pyridin	0,4313	108—21°	104,0
Acetonitril	0,5333	66—21°	173,6
Benzonitril	0,4369	180—22°	87,7

Für Pyridin stimmen die unter Benutzung der Verdampfungswärme und nach der TROUTON-SCHIFF'schen Regel berechneten Werte der Konstante mit der von WERNER experimentell gefundenen überein. Beim Benzonitril weicht die letztere von den anderen Werten 48,67 und 45,7 ziemlich stark ab. Beim Acetonitril stimmen die beiden berechneten Werte unter einander ziemlich gut. Verss. über die experimentelle Bestimmung dieser Konstante sollen später veröffentlicht werden. (The Journ. of Physical Chem. 5. 215—35. 4. [1/5.] Madison. University of Wisconsin. of Physical Chemistry. Sep. v. Vf.) BÖTTGER.

J. M. Crafts, *Katalyse in konzentrierten Lösungen*. Die *katalytische Wirkung von Säuren* wurde bisher nur an verd. Lsgg. studiert; denn die meisten der bis jetzt der Unters. unterworfenen Rkk. gestatten nicht die Benutzung sehr konz. SS., weil die katalytisch wirksame Substanz selbst in die Rk. eingeht unter B. von Nebenprodd. Letzteres ist bei der Hydrolyse der Sulfosäuren in KW-stoff und Schwefelsäure nicht der Fall; Vf. untersucht deshalb an dieser den Einfluß starker SS.

Er findet, daß hierbei die *Reaktionsgeschwindigkeit* der Konzentration des Katalysators durchaus nicht mehr proportional ist, sondern durch gesteigerte Konzentration und andere Einflüsse, welche der Ionendissociation geradezu entgegenwirken (Zusatz von $ZnCl_2$ zu HCl), in unverhältnismäßig hohem Grade beschleunigt wird. Diese Thatsache legt den Schluß nahe, daß die Hydrolyse nicht durch Wasserstoffionen, sondern durch die Moleküle $HCl + H_2O$ veranlaßt wird, sofern hier überhaupt wirkliche Katalyse vorliegt.

Für die Herst. der in erster Linie untersuchten *Metaxyloisulfosäure*, $C_8H_9SO_3H + 2H_2O$, sowie der *Paratoluol-, Pseudocumol-, Paraxylol- und Mesitylensulfosäuren* empfiehlt Vf., das durch zweistündiges Erhitzen von 2 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. KW-stoff erhaltene Reaktionsprod. in 38%ige, auf 0° gekühlte Salzsäure einzugießen, in welcher diese SS. fast unl. sind. Die Paratoluolsulfosäure krystallisiert mit 1 Mol. H_2O , die übrigen mit 2 Mol.

Die Ausführung der Hydrolyse geschah durch Erhitzen der Sulfosäuren in geschmolzenen Röhren mit den katalytischen Substanzen auf 100° und zeitweilige

Messung der Schichthöhe des in Freiheit gesetzten KW-stoffs. Die Verss. sind ausgeführt: 1. mit Salzsäure, — 2. mit Schwefelsäure, — 3. mit Salpetersäure (wirkt nur nitrierend). Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Aus der sich anschließenden Diskussion sei noch folgendes hervorgehoben:

Wenn der Prozentgehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff sich zwischen den Grenzen von 13—31% bewegt, so entspricht einem jeden Zusatz von 6% HCl eine Vervielfachung der Geschwindigkeitskonstante. — Die Sulfosäuren scheinen selbst auch schon eine katalytische Wirkung auszuüben, da beim Erhitzen von Metaxylol-sulfosäure mit $\frac{1}{2}$ Gewichtsteil W. etwas Xylol auftritt. — Die Rk. Sulfosäure = KW-stoff + Schwefelsäure ist bei den in Betracht kommenden Konzentrationen nicht umkehrbar. — Die OSTWALD'schen Definitionen der Katalyse sind nur in beschränktem Maße auf die Hydrolyse durch konz. SS. anwendbar.

Zum Schluss berichtet Vf. noch eine nicht ganz richtig wiedergegebene Angabe ARMSTRONG's im BEILSTEIN II. 29, derzufolge *Mesitylensulfosäure* schon bei ein-stündigem Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° zerlegt wird, *Pseudocumolsulfosäure* aber nicht, wodurch eine Trennung der beiden KW-stoffe ermöglicht wird, dahin, daß *Mesitylensulfosäure* durch 38%ige Salzsäure schon innerhalb 15 Minuten bei 80° fast vollständig zerlegt wird, während *Pseudocumolsulfosäure* unter denselben Umständen während 5 Stdn. keine Spur *Pseudocumol* liefert. Bei 100° und sonst gleichen Bedingungen werden nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. 24,7% *Pseudocumol* gebildet, u. nach $10\frac{1}{2}$ Stdn. ist die Zerlegung quantitativ. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 236—50. 8/3. [April.] Massachusetts Insitut. Technol. Boston.) RUFF.

C. I. Martin u. O. Masson, *Der Einfluss von Rohrzucker auf die Leitfähigkeit von Kaliumchlorid-, Chlorwasserstoff- und Kaliumhydroxydlösungen; mit Nachweis von Salzbildung in dem letzten Fall.* (J. Chem. Soc. London 79. 707—14. 3/6. University of Melbourne. — C. 1901. I. 1134.) FAHRENHORST.

E. P. Perman, *Der Dampfdruck wässriger Ammoniaklösungen.* (J. Chem. Soc. London 79. 718—25. 3/6. Cardiff. University College. — C. 1901. I. 812.) FAHRENH.

E. P. Perman, *Der Einfluss des Natriumsulfats auf den Dampfdruck wässriger Ammoniaklösungen.* (J. Chem. Soc. London 79. 725—29. 3/6. Cardiff. University College. — C. 1901. I. 813.) FAHRENHORST.

F. G. Donnan, *Theorie der kolloidalen Lösung.* An der Grenze zwischen einem Krystall u. einer gesättigten Lsg. herrscht ein statisches Gleichgewicht, weil zwischen festem und fl. Körper eine bestimmte Oberfläche besteht. Daneben herrscht ein statistisches, kinetisch molekulares Gleichgewicht, weil beständig Moleküle sich auflösen und niederschlagen. Die Resultante ist ein Druck in das Innere des festen Körpers; sie stellt sich auch ein, wenn ein Körper im Lösungsvorgang begriffen ist, weil die Lsg. in der unmittelbaren Nachbarschaft des festen Stoffes immer gesättigt ist. In der Pseudolsg. eines kolloidalen Körpers fehlt das statische Gleichgewicht an der Grenze fest-flüssig, woraus sich ein Druck nach außen und damit eine feine Verteilung der Molekülaggregate ableiten läßt. (Philos. Mag. [6] I. 647—52. Juni.)

BODLÄNDER.

Johannes Brode, *Katalyse bei der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff.* Wasserstoffsuperoxyd oxydiert nicht momentan Jodwasserstoff zu Jod, sondern allmählich. Ferrosulfat, Kupfersulfat, Molybdänsäure beschleunigen die Einw. des Wasserstoffsuperoxyds katalytisch. Ein Vergleich der katalytischen Wirkung derselben Stoffe bei verschiedenen Rkk. ($\text{HBrO}_3 + 6\text{HJ}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{HJ}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HJ}$, H_2O_2 -Zers. in saurer Lsg.) ergab, daß keineswegs jeder Katalysator alle Rkk. in gleichem Sinne oder in gleicher Stärke beeinflusst. Quantitative Verss. ergaben, daß die katalytische Wirkung eines bestimmten Stoffes seiner Konzentration

proportional ist. Die Ggw. von SS. beeinflusst die einzelnen Katalysatoren in verschiedener Weise. Werden mehrere Katalysatoren zusammen angewendet, so ist die Wirkung in einzelnen Fällen additiv, in anderen schwächen sich die Katalysatoren gegenseitig, in noch anderen steigern sie sich in ihrer Wirkung weit über die Summierung hinaus. Auch Stoffe, die für sich allein auf die Rk. keinen katalytischen Einfluss haben, können die katalytische Wirkung eines anderen Stoffes wesentlich verstärken; letzteres ist nach MORITZ TRAUBE bei den Kupfersalzen der Fall, die für sich allein kaum katalytisch wirksam, die Wirksamkeit der Eisensalze in saurer Lsg. erheblich verstärken. Dieser Umstand und andere Gründe sprechen gegen die Hypothese von NOYES, daß die Verstärkung eines Katalysators durch einen anderen darauf beruht, daß nicht die ganze Rk., sondern jede Komponente einzeln beeinflusst wird. Wenn etwa das Eisen die Zers. des Peroxyds, das Kupfer die Zers. des Jodwasserstoffs beschleunigt, so könnte man aus der verstärkenden Wirkung beider in gemeinsamer Lsg. schließen, daß sie nicht additiv, sondern multiplikativ wirken. Da aber Kupfersalze für sich allein fast wirkungslos sind, so ist ihr katalytischer Faktor nicht viel von 1 verschieden, so daß die Eisenwirkung durch ihn nicht verstärkt werden kann. Molybdän- und Wolframsäure wirken weit stärker katalytisch als Eisensalze. Die Katalyse durch Wolframsäure wird aber durch Eisen gehemmt.

Man kann daran, ob ein Katalysator nur die Geschwindigkeitskonstante einer Rk. vergrößert, oder ob er die Ordnung der Rk. verändert, erkennen, ob der Katalysator rein katalytisch, d. h. durch seine bloße Ggw. wirkt, oder ob Zwischenrkk. durch ihn eingeführt werden. Eine solche könnte bei Ggw. von Eisen die umkehrbare Rk., $\text{Fe}^{\cdot\cdot} + \text{J} = \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} + \text{J}'$, bei der Molybdänsäure die B. von Übermolybdänsäure sein, die schneller auf Jodwasserstoff oxydierend wirkt als Wasserstoffsperoxyd und durch Einw. von letzterem auf die Molybdänsäure momentan regeneriert wird. Es ist dem Vf. wahrscheinlich, daß Wasserstoffionen rein katalytisch wirken, Molybdänsäure und Eisensalze aber durch Zwischenrkk. Molybdänsäure bildet mit Wasserstoffsperoxyd mehrere Verbb., die sehr beständig sind und auch in sehr verd. Lsgg. kaum in ihre Komponenten zerfallen. (Z. physik. Chem. 37. 257—307. 31/5. Leipzig. Physik.-chem. Lab.)

BODLÄNDER.

Svante Arrhenius, *Zur Berechnungsweise des Dissociationsgrades starker Elektrolyte. II.* (Vgl. Z. physik. Ch. 36. 28; C. 1901. I. 490.) Bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette hat der Vf. in die von ihm abgeleitete Formel die Werte des VAN'T HOFF'schen Koeffizienten i eingesetzt, die sich aus der Gefrierpunktniedrigung ergeben. Diese Werte stimmen, wie sich aus den Messungen von LOMIS und von HAUSRATH ergibt, bei Chlorkalium und Chlorwasserstoff innerhalb des von JAHN benutzten Konzentrationsgebietes mit den Werten von $1 + \alpha$ überein, wenn man α aus der Leitfähigkeit berechnet. Auch bei Chlor-natrium sind die Abweichungen klein und unregelmäßig bei Verdünnungen unterhalb 0,0065; sie beruhen jedenfalls auf Versuchsfehlern. Dagegen sind sie bei größeren Konzentrationen sicher vorhanden. Die Berechnung der Dissociation aus der Gefrierpunktniedrigung beruht ebenso wie die Berechnung aus den elektromotorischen Kräften auf der Hypothese, daß die Gasgesetze für die Lsgg. streng gelten. Es hätten beide Berechnungsarten zu gleichen Abweichungen von den Resultaten der Berechnung aus den Leitfähigkeiten führen müssen; die Abweichungen liegen aber in verschiedenen Richtungen. — Bei der Neuberechnung der elektromotorischen Kräfte hat der Vf. nicht, wie JAHN annimmt (Z. physik. Ch. 36. 453; C. 1901. I. 869) die von JAHN selbst berechneten Ionenkonzentrationen eingesetzt, sondern die aus der Leitfähigkeit berechneten. Die Folgerung von JAHN und NERNST (Z. physik. Ch. 36. 596; C. 1901. I. 984), daß die Formel des Vf's. mit der von NERNST aufgestellten identisch sei, ist irrig; der Vf. setzt in seine Formel die aus der Leitfähig-

keit oder Gefrierpunktserniedrigung berechneten Werte ein, für welche eben das Verdünnungsgesetz nicht gilt. Die Identität ist erst vorhanden, wenn die Geltung des Verdünnungsgesetzes angenommen wird. (Z. physik. Chem. 37. 315—22. 31/5.)

BODLÄNDER.

G. Bredig und W. Reinders, *Anorganische Fermente. III. Die Goldkatalyse des Wasserstoffsperoxyds.* (Vergl. Z. physik. Ch. 37. 1; C. 1901. I. 1260.) Nach dem Verf. von BREDIG haben die Vf. Gold unter W. durch den Lichtbogen zerstäubt und dabei kolloidale Goldlsgg. erhalten. Es ergab sich aber, daß in reinem W. die Zerstäubung schlechter gelingt, als in schwach alkalischer Lsg. Auch bewirkt das kolloidale Gold in neutraler oder saurer Lsg. keine merkliche Zers. des Wasserstoffsperoxyds. Es wurden deshalb die Verss. über den Einfluß der kolloidalen Goldlsgg. auf die Zers. des Wasserstoffsperoxyds in alkalischen Lsgg. unternommen. Verss. über den Einfluß der Alkalinität bei gleichem Goldzusatz ergaben, daß die Geschwindigkeit der Zers. des Wasserstoffsperoxyds mit steigendem Alkalizusatz nur bis zu einem Maximum geht und durch höhere Alkalikonzentration wieder verringert wird. Es sind in schwach alkalischer Lsg. noch 0,0003 mg Gold in einem ccm katalytisch stark bemerklich. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds folgt bei Ggw. von kolloidalem Gold nicht der Gleichung einer Rk. erster Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt bei steigender Goldmenge nicht dieser proportional, sondern schneller als sie. Chlorkalium und Natriumphosphat vermindern die Wirksamkeit des Goldes schwach, aber deutlich. Sehr starke Gifte für die katalytische Wirkung des Goldes sind Schwefelnatrium und Cyankalium, wobei, ebenso wie bei Platinsol die Reihenfolge des Giftzusatzes von Einfluß ist. Die Mengen der wirksamen Gifte sind im Verhältnis zur Goldmenge so klein, daß man die Giftwirkung nicht auf die chemische Veränderung des Goldes zurückführen kann. Schwächer wird die Katalyse durch Natriumthiosulfat oder durch Natriumsulfid gehemmt. Dagegen wird die Zers. in alkalischer Lsg. durch einen Zusatz von Sublimat beschleunigt. Dieses wirkt dadurch, daß es durch Wasserstoffsperoxyd zu Quecksilber reduziert wird, welches wahrscheinlich in kolloidaler Form vorhanden ist und selbst Katalysator für die Zers. des Wasserstoffsperoxyds ist. Die Reduktion des Quecksilberchlorids durch das Wasserstoffsperoxyd wird durch die Ggw. von Goldsol oder Platinsol beschleunigt. (Z. physik. Ch. 37. 323—41. 31/5. Leipzig. (Physik.-chem. Inst.)

BODLÄNDER.

Henry L. Heathcote, *Vorläufiger Bericht über Passivierung. Passivität und Aktivierung des Eisens.* Es werden einzelne Beobachtungen über das Passiv- und Aktivwerden des Eisens unter dem Einfluß von chemischen Agenzien und des Stromes mitgeteilt. Bei der anodischen Auflösung des Eisens in Schwefelsäure machen sich periodische Stromschwankungen bemerkbar; ebenso erhält man periodische Stromschwankungen, wenn man das Eisen in einem passivierenden Medium — Salpetersäure von D. 1,4 — als Kathode benutzt. Es wird auf gewisse Analogien hingewiesen, die zwischen der Fortpflanzung der Aktivität längs eines passiven Eisenstabes und der Fortpflanzung eines Reizes längs eines Nerves zu bestehen scheinen. (Z. physik. Ch. 37. 368—73. 31/5. Leipzig. Physik.-chem. Inst.)

BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

H. Dufet, *Krystallographische Bestimmungen. Eisenfluorsilikat, $\text{FeSiF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$,* ist den Fluorsilikaten von Mg, Mn, Zn, Co, Ni, Cu vollkommen isomorph, aber viel stärker doppelbrechend als diese. Es weist ein Rhomboëder von $128^\circ 25'$ ($\{2\bar{2}01\}$), das Prisma $\{2\bar{1}00\}$ und die Pyramide $\{10\bar{1}1\}$ auf. — *Natriumdiphosphopentamolybdat, $\text{P}_2\text{O}_5(\text{MoO}_3)_5\text{Na}_2\text{O} + 14\text{H}_2\text{O}$.* Rhombisch, 0,7966:1:1,0726. Optische Axenebene parallel $\{100\}$. (Bull. Soc franç. Minéral. 24. 118—21.)

HAZARD.

P. Freundler u. L. Bunel, *Über eine neue Methode der Zersetzung der Bisulfitverbindungen*. Den Beobachtungen der Vf. zufolge vermögen die Alkalinitrite die Bisulfitverb. zu zerlegen und in dieser Hinsicht in gewissen Fällen die Alkalicarbonate zu ersetzen. So genügt es z. B., die Bisulfitverbindung des Valeraldehyds mit $\frac{1}{2}$ Mol. NaNO_2 in verd. wss. Lsg. einige Minuten auf $70-80^\circ$ zu erhitzen, um die Zers. herbeizuführen. Die Ausbeute an Aldehyd ist mindestens die gleiche, wie bei der Zers. durch K_2CO_3 . Diese Zers. der Bisulfitverb. durch die Nitrite ist nicht etwa auf die alkal. Rk. der letzteren zurückzuführen; die sich hier abspielende Rk. ist der Einw. eines Nitrits auf ein Pyrosulfit analog, wenigstens konnten die Vf. unter den Reaktionsprodd. die *Nitrosulfonsäure*, $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_2$ (vgl. RASCHIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 584; C. 87. 474) in Form ihres K-Salzes isolieren. — Aus der Bisulfitverb. des Citrals läßt sich letzteres durch Nitrit, wie vorläufige Verss. ergeben haben, nicht völlig regenerieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1338—40. [3/6.*])

DÜSTERBEHN.

A. Bach, *Über die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trockenes Kaliumpersulfat*. Im Anschluß an seine frühere Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3111; C. 1900. II. 1223) untersuchte Vf. die Einw. von H_2SO_4 auf Kaliumpersulfat auch bei Wasserausschluß, um womöglich zu einem Prod. zu gelangen, welches mit Permangananhydrid etwa die zweifache theoretische O-Menge entwickeln würde. Die Ergebnisse waren im wesentlichen den mit wasserhaltiger H_2SO_4 erzielten ähnlich, denn es ließ sich, unter der Annahme, daß der gefundene O-Überschuß einer höheren Persäure angehört und jedes überschüssige O-Mol. mit je einem aktiven O-Atom zu einem ozonartigen Dreiring verbunden ist, berechnen, daß etwa $\frac{1}{8}$ des im Persulfat vorhandenen aktiven O in eine höhere Persäure und $\frac{3}{8}$ in eine einfache Persäure verwandelt wurden. Die Abwesenheit von W. scheint daher unter den vorhandenen Versuchsbedingungen keinen Einfluß auf das Entstehen und den Zerfall der mit Permangansäureanhydrid reagierenden Persäure auszuüben.

Das Einwirkungsprod. von wasserfreier H_2SO_4 auf trockenes Kaliumpersulfat giebt mit Titansäure die bekannte Hydroperoxydrk. Da die Peroxydschwefelsäure selbst mit Titansäure nicht reagiert u. von einer Hydrolyse zu Hydroperoxyd u. Schwefelsäure hier keine Rede sein kann, so muß man schließen, daß bei der Einw. von wasserfreier H_2SO_4 auf Kaliumpersulfat ein Prod. entsteht, welches sich gegen Permangansäure u. Titansäure wie Hydroperoxyd verhält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1520—22. 8/6. [14/5.*] Genf.)

PROSKAUER.

G. Cartaud, *Über die zellige Struktur einiger Metalle*. Läßt man geschmolzenes Pb, Sn, Zn, Cd und Bi über eine geeignete Glasplatte fließen, derart, daß das Metall auf derselben in dünner Schicht rasch erstarrt, so erscheint die Oberfläche des Metalles nicht glatt. Wird dieselbe bei etwa 200facher Vergrößerung betrachtet, so erscheint sie beim Bi bereits deutlich kristallinisch, bei den übrigen Metallen dagegen wie von einem zusammenhängenden Netz von Zellen bedeckt. Die zellige Struktur, auf die Vf. (vgl. Original) des näheren eingeht, scheint bei den amorphen Körpern die n. Struktur zu sein. Von BÉNARD bei den Fil. nachgewiesen, findet sie sich wieder auf der weichen, mit absolut. A. behandelten Gelatine und auf Glas, welches der Einw. von Flußsäure ausgesetzt war oder durch Erhitzen in einer Gasflamme matt gemacht wurde. Bei den kristallinischen Körpern verbindet sie sich mit der kristallinischen Struktur und kann diese sogar verdecken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1327—29. [3/6.*])

DÜSTERBEHN.

G. Friedel, *Ein kristallisiertes Lithiumsilikat*. Bei den Verss., die Beziehungen zwischen Li und Alkalimetallen festzustellen, konstatierte Vf., daß jeder Glimmer durch die Alkalien am heftigsten angegriffen wird, die er nicht enthält, am wenigsten

durch die für seine Konstitution wesentlichen. Entsprechend greifen lithionhaltige Lsgg. den Muscovit energisch an, wenig dagegen den Lepidolith. Na-Lsgg. wirken kräftig auf den Muscovit, K-Lsgg. viel weniger, beide aber u. besonders die ersteren zersetzen den Lepidolith rasch. Durch Erhitzen einer Lithionlsg. mit einem Überschufs von gefällter Kieselsäure auf 500° wurde das Disilikat Li_2SiO_3 erhalten, welches später, selbst bis zur Rotglut erhitzt, seine optischen Eigenschaften nicht änderte, im kochenden W. langsam, im kalten kaum merklich zersetzt, von verd. HCl aber rasch gelöst wurde. Krystallographisch und optisch ist es dem Orthosilikat Phenakit geradezu identisch. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, lebhaft glänzend, hexagonal (Grundform: Rhomboeder von $116^{\circ}7'$), D^{15} . 2,529. Einaxig positiv. Die auffällige Übereinstimmung mit dem Phenakit bringt Vf. zu der Überzeugung, daß die Kieselsäure dieselbe Rolle spielen kann, wie das Wasser in den Zeolithen, von welchem letzterem er bekanntlich nachgewiesen hat, daß es ohne Änderung des krystallographischen Netzes entfernt werden kann. In diesem Sinne würde das oben beschriebene Li-Silikat zu einem Orthosilikat mit ungefähr einem Molekül „zeolithischer“ Kieselsäure. Der Vers., zur Stütze seiner Auffassung intermediäre Verbb. zwischen Ortho- u. Disilikaten darzustellen, schlug fehl, wohl aber wurde durch Schmelzen ein Berylliumlithiumsilikat erhalten, welches dem einfachen Lithiumsilikat u. dem Phenakit vollkommen isomorph war, aber einen beträchtlichen Überschufs an „zeolithischer“ Kieselsäure enthielt. (Bull. Soc. franç. Minéral. 24. 141—59.) HAZARD.

Léon Guillet, *Über die Legierungen des Aluminiums. Verbindungen des Aluminiums und Molybdäns.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1112; C. 1901. I. 1306). Vf. berichtet heute über die Resultate, welche er bei der Reduktion der Molybdänsäure durch einen mehr oder weniger großen Überschufs von Al erhalten hat. Arbeitet man mit Gewichtsmengen unter 1 kg, so erhält man nur geringe Krystallisationen, verwendet man sehr feines Al, so entstehen nur Metallkörner ohne Krystalle. Es lassen sich die mit der Verarbeitung größerer Mengen verbundenen Unbequemlichkeiten umgehen, wenn man die Gemische vorher im PERROT'schen Ofen auf $800 - 1000^{\circ}$ erhitzt oder Kunstgriffe anwendet, um nach Entzündung der M. die Temperatur zu steigern, indem man z. B. einen Sauerstoffstrom auf die Oberfläche leitet. — Bei allen Vers., bei denen Mischungen von einer solchen Zus. benutzt wurden, daß man theoretisch Legierungen zwischen AlMo_{15} und Al_4Mo erwarten konnte, entstanden gut ausgebildete Metallkörner. Bei den Vers., bei denen die Zus. der Gemische derart gewählt war, daß man theoretisch zu Legierungen zwischen AlMo_3 und Al_4Mo gelangen konnte, entstanden schöne, blätterige Krystalle von der Zus. Al_4Mo , vor allem bei den Gemischen, die der Zus. Al_4Mo , AlMo u. AlMo , entsprachen. Häufig bildeten sich bei diesen Vers. in den Metallkörnern Höhlungen, die mit fadenförmigen Krystallen von der Zus. AlMo ausgekleidet waren. Andererseits bildeten sich bei den Vers., wo ein sehr großer Überschufs von Al angewendet wurde, auf der Oberfläche des Metallkorns häufig sehr voluminöse Nester fadenförmiger Krystalle von der Zus. Al_4Mo .

Sämtliche Krystalle waren rein, d. h. nicht wie bei den Aluminium-Wolfram-Legierungen mit einer Aluminiumschicht bedeckt. Sie werden durch konz. SS. angegriffen, nicht aber, wie es scheint, durch sd. W. Werden die Metallkörner mit verd. Königsw. behandelt, so hinterbleiben Krystalle von verschiedener Zus., mit deren Ermittlung Vf. zur Zeit beschäftigt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1322—25. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

Boudonard, *Über die Legierungen des Aluminiums und Magnesiums.* Vf. hat die Schmelzbarkeit der Aluminium-Magnesium-Legierungen studiert und zu diesem Zweck den E. mit Hilfe des LE CHATELIER'schen App. bestimmt:

Prozente Al	Prozente Mg	Temperatur Grade	Prozente Al	Prozente Mg	Temperatur Grade
100	—	650	35	65	455
90	10	585	30	70	424
80	20	530	25	75	356
70	30	432	20	80	432
60	40	450	15	85	432
50	50	462	10	90	437,5
45	55	445	5	95	595
40	60	450	—	100	635

Konstruiert man aus diesen Zahlen eine Kurve, indem man den Prozentgehalt an Al als Abscisse, die Temperatur als Ordinate einträgt, so erkennt man 2 Maxima (455 und 462°) und 3 Minima (356, 445 und 432°). Diese 2 Maxima lassen auf die Existenz von 2 Aluminium-Magnesium-Verbb. $AlMg_2$ und $AlMg$ schließen. Hinsichtlich ihrer Dehnbarkeit haben nur die Legierungen bis zu 15% Al, bezw. Mg Interesse. Mit wachsendem Mg-Gehalt nimmt die Sprödigkeit der Legierung bis zu einem Maximum, welches bei 50% liegt, zu u. darauf wieder ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1325—27. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

C. Chabrió und E. Rengade, *Beitrag zur Kenntnis des Indiums*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 566—72; C. 1901. I. 249 und 774.) DÜSTERBEHN.

P. C. Ray, *Über Merkuronitrit*. (Nach des Vf.'s Originalabhandlung bearbeitet von P. KÖTHNER.) Zur Darst. größerer Mengen von *Merkuronitrit* gießt man in ein hohes, HNO_3 (D. 1,041) enthaltendes Becherglas so viel Hg, daß der Boden des Gefäßes bis auf eine ring- oder hufeisenförmige Fläche damit bedeckt ist, und läßt das Ganze bei Zimmertemperatur stehen. Die sich an der Oberfläche des Metalls allmählich bildenden Krystalle muß man fortwährend mittels eines Glasstabes entfernen, damit die Oberfläche des Metalls der Einw. der S. zugänglich bleibt. Um das so gewonnene Merkuronitrit von eingeschlossnen Hg-Kügelchen und Merkuronitrat zu trennen, muß es mit einer reichlichen Menge W. einige Zeit zum Sieden erhitzt werden, wobei sich ein Teil des Nitrits zers.; aus der heiß filtrierten, gesättigten Lsg. scheidet sich beim Umrühren das Merkuronitrit, $Hg_2(NO_2)_2$, als feines Krystallmehl aus.

Digiert man 120 g Merkuronitrit mit 69 g Jodäthyl in Rundkolben auf dem Wasserbade, so destilliert zunächst eine geringe Menge *Äthylnitrit* ab; erwärmt man dann im Ölbad weiter, so geht ein Gemisch von Äthylnitrit und Nitroäthan, später, bei 113,5—114°, fast reines *Nitroäthan* über. (Beim Erhitzen über 100° entwickelt Merkuronitrit Stickoxyd.) Der Destillationsrückstand giebt beim Erhitzen auf 190 bis 210° ein citronengelb bis schwarzbraun gefärbtes Sublimat von Merkurjodid.

Fällt man aus einer neutralen Lsg. von Merkuronitrit, die stets etwas Merkuronitrat enthält, das Merkursalz mittels Kochsalz als Kalomel, so scheiden sich aus dem überschüssig zugesetztes NaCl enthaltenden Filtrate bei freiwilliger Verdunstung zwei *Oxychloride* des *Quecksilbers*, $HgCl_2 \cdot 2HgO \cdot \frac{1}{2}H_2O$, ein orangefarbenes und ein schwarzes, ab, von denen letzteres durch NaOH in die gelbe Modifikation übergeführt wird.

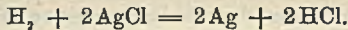
Heiße konz. Lsgg. von Merkur- und Merkurinitrit scheiden beim Mischen mit Lsgg. von Silbernitrit metallisches Hg und Ag ab. (LIEBIG's Ann. 316. 250—56. 22/5. Calcutta. Presidency College.) HELLE.

A. Mailhe, *Einwirkung von Merkurioxyd auf wässrige Lösungen von Metallsalzen*. H. ROSE (1859) hat angegeben, daß Merkurioxyd aus Lsgg. der Chloride

schwacher Basen diese fällt, nicht aber aus Lsgg. der Sauerstoffsalze. Der Vf. beobachtete bei der *Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Zinksalze*, daß es aus einer Lsg. von Chlorzink das Oxychlorid $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fällt, aus einer Lsg. von Bromzink dagegen monokline farblose Prismen des Salzes $\text{HgBr}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, während keine Einw. auf eine konz. Lsg. von Zinksulfat erfolgt. In einer sehr konz. Lsg. von Zinknitrat l. sich das Quecksilberoxyd, und es entsteht allmählich ein mikrokrySTALLINER Nd. des Salzes $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches durch W. unter B. von Quecksilberoxyd zers. wird. Die Untersuchung der *Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Nickelsalze* ergab, daß aus Lsgg. von Nickelchlorid das grüne Salz $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot 7\text{NiO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ fällt, daß Nickelsulfatlsgg. nicht angegriffen werden, und daß sich das Oxyd in sehr konz. Lsgg. von Nickelnitrat sehr allmählich in hexagonale grüne Blättchen der Formel $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{NiO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ umwandelt. Von den *Kobaltsalzen* reagiert das Kobaltchlorid mit Quecksilberoxyd sehr langsam und unvollständig; es bildet sich ein aus mkr. quadratischen Tafeln bestehendes grünes Pulver der Formel $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{CoO} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Mit Kobaltsulfat reagiert das Quecksilberoxyd auch nach mehreren Monaten nicht. In konz. Lsg. von Kobaltnitrat wird das Quecksilberoxyd allmählich durch einen roten, aus kleinen monoklinen Prismen bestehenden Nd. verdrängt, der die Formel $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CoO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Ähnlich wie auf Zinksalze ist die *Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kupfersalze*. Aus einer Lsg. des Chlorids wird das basische Salz $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als amorphes, blaues Pulver gefällt, aus einer Lsg. des Bromids das Salz $\text{HgBr}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in kleinen quadratischen grünen Tafeln. Durch Kupfersulfatlsg. wird Quecksilberoxyd nur sehr langsam und wenig angegriffen. Kupfernitrat giebt in sehr konz. Lsg. mit Quecksilberoxyd einen blauen, aus quadratischen Prismen bestehenden, durch W. sehr leicht zersetzlichen Nd. der Formel $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1273—75. [28/5.*].)

BODLÄNDER.

Journiaux, *Über die Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff und die umgekehrte Reaktion. Wahre Gleichgewichte.* Man gelangt durch die Einwirkung von Wasserstoff auf Chlorsilber bei höheren Temperaturen zu einem wahren Gleichgewicht der Rk.:



Das Gleichgewicht wird von 2 Seiten erreicht. Je größer der Druck ist, um so mehr Chlorwasserstoff entsteht entsprechend der thermodynamischen Theorie. Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht ebenfalls zu Gunsten des Chlorwasserstoffs, was damit übereinstimmt, daß die Wärmetönung der Reduktion des Chlorsilbers negativ ist. Es läßt sich aus der Verschiebung des Gleichgewichtes der Unterschied der molekularen Bildungswärmen von HCl und AgCl nach der bekannten Formel zu 6790 cal. berechnen, während der von BERTHELOT thermochemisch gemessene Wert 7000 cal. beträgt. Ist der Anfangsdruck des Wasserstoffs bei 540° 700 mm, so ist der Gehalt des Chlorwasserstoffs beim Gleichgewicht im Gasgemisch 95 Vol.%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1270—72. [28/5.*].)

BODLÄNDER.

Berthelot, *Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung über die Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff.* Zu der Arbeit von JOURNALAUX bemerkt der Vf., daß Silber sich bei höherer Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre auflockert. Das deutet auf die B. eines Hydrids von Silber; die B. von ähnlichen binären Verbb. scheint allen Gleichgewichten bei Substitutionen und doppelten Umsetzungen voranzugehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1273. [28/5.*].)

BODLÄNDER.

Organische Chemie.

G. Lunge u. J. Bebie, *Beiträge zur Kenntnis der Nitrocellulosen* (Schluß von C. 1901. II. 34.) D. Über die Löslichkeit der Nitrocellulosen in Ätheralkohol. Vff. haben l. Prodd. bis fast zur Heptanitrocellulose herunter und bis zur Dekanitrocellulose hinaus erhalten. Da man aber durch ganz geringe Abweichungen in den Nitrierungsgemischen Gefahr läuft, etwas von niedrigeren, resp. höheren un. Nitrierungsstufen mit hinein zu bekommen, so arbeitet man am besten auf Prodd. mit 17,4—18,4 ccm NO hin. Diese Nitrocellulosen sind unl. in 95%igem A. ebenso in absoluten Ä., dagegen l. in absoluten A. Die Löslichkeit in absolutem A. geht nicht parallel jener in Äther-Alkohol. Das Mischungsverhältnis von A. und Ä. kann man von 1/24 : 1 bis 12 : 1 ändern, ohne die Löslichkeit wesentlich zu beeinflussen.

E. Formel von KISNIEMSKY. KISNIEMSKY hat (Memorial des poudre et salpêtres 10. 64) die Zus. des Nitrierungsgemisches auf die Formel: $1N_2O_5H_2O + aSO_3H_2O + cH_2O$, gebracht und die Größe $(1 + a) - c = \mu$ die Charakteristik des Gemisches genannt. Die Nitriergemische mit $\mu > 0$ sollen wl., hoch nitrierte Prod. geben, diejenigen mit $\mu < 0$ dagegen l., und zwar jene, bei denen μ nur um ein geringes den Wert -1 übersteigt, Prodd. mit möglichst hohem Stickstoffgehalt. Vff. haben ihre Resultate in dieser Weise berechnet und in allgemeiner Übereinstimmung gefunden. Ist aber μ nahe an Null, so liefert dieser Wert, wie übrigens KISNIEMSKY selbst schon beobachtet hat, keinen Anhaltspunkt mehr, etwa zwischen $-0,3$ und $+0,3$ ist man ganz unsicher über die zu erwartenden Eigenschaften. Dieses Intervall schließt aber gerade eine Anzahl wichtiger Fälle ein. Vff. halten aber die systematische Durchführung von zahlreichen Nitrierungsserien und die graphische Aufzeichnung der Resultate als ein sichereres Mittel, als obige Formel, um aus der Zus. eines Säuregemisches auf die Eigenschaften der damit zu erhaltenden Nitrocellulosen direkt Schlüsse ziehen zu können.

F. Einfluss des Gehaltes der Salpetersäure an Untersalpetersäure auf den Stickstoffgehalt und die Ausbeute an Nitrocellulose. Bis zu einem Gehalt an Untersalpetersäure, der in der Praxis wohl kaum vorkommen dürfte, war ein Einfluss derselben weder in bezug auf den Stickstoffgehalt des Prod., noch auf Ausbeute zu konstatieren.

G. Über den Einfluss der in der Salpetersäure enthaltenen Untersalpetersäure auf die Stabilität der Schiefsbaumwolle. Es herrscht die Ansicht, daß ein Gehalt der Nitrierungsgemische an Untersalpetersäure, sowohl die Ausbeute, als auch die Stabilität der erzeugten Prodd. zu vermindern vermöge. Experimentell geprüft hat die Frage bisher nur PAYEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 23. und 24.), besprochen kürzlich BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 519, C. 1900. II. 891.) Bei der Prüfung der Stabilität ist die Wahl der Stabilitätsprobe von Wichtigkeit, ob die Jodkaliumstärkeprobe nach ABEL, der Diphenylaminprobe nach GUTTMANN oder die Erwärmungsprobe von THOMAS gewählt wird. Durch Verss. erweisen die Vff., daß an der Instabilität der Schiefsbaumwolle das Zurückbleiben minimaler Säuremengen nicht die Hauptschuld haben kann. LUCK u. CROSS glauben (J. Soc. Chem. Ind. 19. 642; C. 1900. II. 698), daß die Stabilität wesentlich durch Fremdkörper verschlechtert wird, welche sich durch eine sehr verd. Acetonlg. entfernen lassen. Vff. haben aber durch dreitägiges Kochen eine dem Maximum der LUCK u. CROSS'schen Verss. gleichkommende Stabilität erreicht. Vielleicht werden durch das Kochen Nitrierungsnebenprodd., wie sie WILL u. LENZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 68; C. 98. I. 441) bei Nitrierung von Kohlehydraten beobachtet haben,

entfernt. Vff. haben daher bei ihren Verss. schliesslich die Schiefsbaumwolle mit W. ausgekocht. Über eine gewisse Grenze hinaus kann aber auch auf diese Weise die Stabilität nicht mehr getrieben werden. Man könnte also unterscheiden zwischen einer temporären Instabilität, verursacht durch Spuren zurückgebliebener Nitriersäure einesteils und Anwesenheit fremder Substanzen anderenteils und einer permanenten Instabilität, die bedingt ist durch die labile Art des Nitrocellulosemoleküls. Die Proben nach ABEL und GUTTMANN gaben korrespondierende Werte, das Verhältnis zwischen Testtemperatur und Zeitdauer der Wärmeprobe ist bei beiden ungefähr dasselbe. Zur Entscheidung der vorliegenden Frage wurden jeweilen zwei Nitrierungen mit demselben Nitrierungsgemisch ausgeführt, die eine mit einem bestimmten Gehalte desselben an Untersalpetersäure, die andere ohne einen solchen. Die beiden Nitrierungen wurden gleichzeitig vorgenommen, und die zwei zu vergleichenden Nitrierungsprodd. erführen eine genau gleiche Behandlung in bezug auf Auswaschen Trocknen und Ausführung der Stabilitätsprobe. Zugleich mit der Stabilitätsprüfung wurde gewöhnlich auch die Explosionstemperatur des betreffenden Prod. ermittelt, u. zwar durch Erhitzen von 0,01 g in einem in ein Ölbad gestecktes Gläschen. Die Explosionstemperatur ist abhängig von der Dauer des Erhitzens, sie steht zu derselben in umgekehrtem Verhältnisse. Bei Angabe der Explosionstemperatur sollte daher immer auch die Zeit des Erhitzens angeführt werden. Dabei zeigte sich auch, daß der Beginn der Zers. (Stabilitätsprobe) und der Eintritt einer plötzlichen vollständigen Zers. (Explosionspunkt) nicht in einem einfachen Verhältnis zu einander stehen. Durch ihre Verss. glauben Vff. endgültig nachgewiesen zu haben, daß für die Fabrikation der Schiefsbaumwolle ein Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure bis zu weiten Grenzen ohne jede Bedeutung ist.

H. Einfluss der Nitrierung bei höherem Wassergehalt auf die Stabilität der Schiefsbaumwolle. Die Nitrierung mit den wasserhaltigeren Säuregemischen liefert ein ganz ebenso stabiles Prod. wie diejenige mit den sonst üblichen konz. Säuregemischen.

I. Verhalten verschiedener Baumwollsorten bei der Nitrierung speziell im Hinblick auf die Darstellung von Kollodionwolle. Nach NETTLFORD (Chem. News 55. 306) zeigen Holzcellulose und Baumwolle bei der Nitrierung ein verschiedenes Verhalten. Mancherorts ist man der Ansicht, daß auch verschiedene Baumwollsorten unter sich ebenfalls ein ungleiches Verhalten zeigen. Vff. erhielten mit fünf verschiedenen Sorten Baumwolle, nämlich chemisch-reiner Verbandwatte, zwei amerikanischen Baumwollen (middling fair und Florida) und zwei egyptischen (weiße Qualität Abassi und natürliche gelbe Qualität) die gleichen Nitrierungsprodd. derselben Löslichkeit. Vff. glauben daher nicht, daß unerwünschte Abweichungen und Resultate bei der Nitrierung von Baumwolle durch die Verwendung verschiedenen Ausgangsmaterials zu erklären seien, sondern möchten sie vielmehr auf ungleiche Nitrierungsbedingungen zurückführen, hauptsächlich auf bisher für unwesentlich gehaltene und übersehene geringe Differenzen im Wassergehalte.

K. Untersuchung käuflicher Sorten von Kollodionwolle (löslicher Nitrocellulose) für Sprenggelatine und Kunstseide. Kollodionwolle wird für ganz verschiedene Zwecke gebraucht. Für chirurgische und photographische Zwecke und vor allem auch für die CHARDONNER'sche Kunstseide wird vollkommen klare Löslichkeit verlangt. Andererseits soll sie mit Nitroglycerin eine gute Sprenggelatine geben. 2 Handelssorten Kollodionwolle, eine für Sprenggelatine, die andere für Kunstseide bestimmt, unterscheiden sich voneinander in ihrer Stabilität nur ganz unwesentlich, auch eine für militärische Zwecke bestimmte Probe von eigentlicher, höchst nitrierter Schiefsbaumwolle war mit ihnen in bezug auf die Explosivität fast identisch.

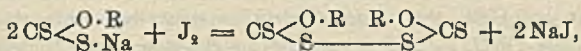
L. Über das Verhalten der Nitrocellulosen im polarisierten Lichte.

Durch die Nitrierung wird das Verhalten der Baumwollfaser im polarisierten Lichte verändert. Das charakteristische Irisieren derselben mit vorwiegend gelb und braun-gelbem Aufleuchten geht verloren. Die nitrierte Faser zeigt nur noch schwache Doppelbrechung, die hoch nitrierten leuchten blau auf, während bei den übrigen eine ausgesprochene Farbe nicht zu beobachten war. Dies giebt ein vorzügliches Mittel zur qualitativen Prüfung auf unangegriffene Cellulose und zur Verfolgung des Nitrierungsvorganges an die Hand. Nach MORTON-LIEBSCHÜTZ (Mon. scient. [4] 5. 119; C. 91. I. 517) wäre die Hexanitrocellulose ($C_{12} \dots$) am größeren Glanze der Fasern und ihrer schiefergrauen Farbe zu erkennen, die Pentanitrocellulose an der blauen, und die Tetranitrocellulose an der gelben Farbe. Vf. beobachteten jedoch, daß bei der Drehung des Objektisches ehemals graue Fasern zum blauen Aufleuchten kamen, und solche, die vorher blau waren, grau wurden. Die graue Farbe kann daher nicht, wie MORTON-LIEBSCHÜTZ glaubte, als Charakteristikum eines bestimmten Nitrierungsgrades angesehen werden. Auch den von CHARDONNET angegebenen violetten Übergangston zwischen den hoch nitrierten Cellulosen und der Gruppe der Kollodionwollen konnten Vf. nicht beobachten. Nach ihrer Ansicht gestattet die Beobachtung mit dem Polarisationsmikroskop bei noch erhaltener Struktur der Faser, d. h. beim Nitrieren mit konz. Säuregemischen, die unveränderte Cellulose durch das Irisieren und die hoch nitrierten Prod. von Dekanitrocellulose an durch das blaue Aufleuchten zu unterscheiden, fernere Unterscheidungen sind jedoch nicht möglich, und bei etwas verd. Säuregemischen, wie sie zu Kollodionwollen führen, wobei die Struktur verloren gehen kann, wird in diesem Falle sowohl die Erkennung der unveränderten Cellulose, wie auch die der verschiedenen Nitrierungsstufen nicht erreicht.

M. Färbungen der Nitrocellulose mit Jod. Durch Jod und Schwefelsäure wird Cellulose tiefblau, Nitrocellulose braun gefärbt, letztere wird durch Auswaschen wieder weiß. Durch Jod allein war nur bei den eigentlichen Schiefbaumwollen bleibende Färbung nicht zu beobachten. Bei der niedrigen nitrierten Cellulose blieb auch nach dem Auswaschen eine Braunfärbung, welche mit abnehmendem Nitrierungsgrade zunahm. Diese Verschiedenheit der Färbung ist aber nicht so ausgeprägt, daß man darauf eine genaue Bestimmung des Nitrierungsgrades begründen könnte, und scheint mit der B. von Oxycellulose im Zusammenhang zu stehen. Die mit verd. Alkalien gel., durch Schwefelsäure wieder ausgefallte Oxycellulose giebt mit Jod eine dunkelgrünbraune Färbung. (Z. f. angew. Ch. 14. 537—43 u. 561—68. 28/5. u. 4/6. Zürich. Techn.-chem. Lab. des Polytechnikums.) Wox.

C. F. Cross u. E. J. Bevan, *Über Cellulosexanthogensäure*. Bei der ersten Darst. des Natriumcellulosexanthogenats wurden die Reagenzien im Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : 2NaOH : CS_2$ angewandt (CROSS, BEVAN, BEADLE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1090; C. 93. II. 32), die Menge des Alkalis also doppelt so groß gewählt, als einer Formel $NaS \cdot CS \cdot O \cdot C_6H_5O_4$ entsprechen würde. Das zweite Molekül NaOH schien mit dem Celluloserest verbunden zu sein, bezw. die Cellulose hydratisiert oder partiell hydrolysiert zu haben. Da im Laufe dieser Rkk. die Cellulose zweifellos in das Hydrat $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$, bezw. $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ übergegangen sein dürfte, so wäre die Formel des primär entstandenen Na-Salzes der Cellulosexanthogensäure $NaS \cdot CS \cdot O \cdot C_6H_5O_4 \cdot NaOH$ zu schreiben. Dieses Salz ist jedoch nicht isolierbar; in den Lsgg. geht es allmählich in Xanthogenate mit C_{12} , bezw. C_{24} über; letzteres Derivat ist in W. unl., in verd. Ätzalkalien jedoch ohne Schwierigkeit l. — Der direkte Nachweis von OH-Gruppen in den Alkalicellulosen ist nicht möglich, weil diese Salze von W. dissociert werden; doch gelang die Darst. von Benzoylverb. Das *Cellulosemonobenzoat*, $C_6H_5O_4 \cdot O \cdot COC_6H_5$, erhält man zu 80—85% der Theorie, wenn man die Reagenzien im Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : 2-2,5 NaOH : 1-1,5 C_6H_5CO \cdot Cl$ anwendet; in ihm ist die faserige Struktur des Materials noch nicht verändert. Eine *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_5O_3(O \cdot$

COC_6H_5), welche mit kleinen Mengen der Monobenzoats verunreinigt ist, bildet sich bei Verwendung von 7NaOH und $5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{Cl}$ auf $1\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$; die amorphe M. läßt die Struktur des Ausgangsmaterials nicht mehr erkennen. — Die *Alkalisalze der Cellulose* werden weder von den Monocarboxylsäuren (Essigsäure), noch von den hydroxycarboxylierten SS. (Milchsäure) der Fettsäure zerlegt. Da jedoch diese SS. sämtliche salzartige Nebenprodd. der primären Rk., sowie auch die Substanzen, welche bei längerer Einw. von Alkalien infolge Veränderung des CS·S-Komplexes aus den Xanthogenaten entstehen, zerlegen, so ist durch diese Beobachtung ein Mittel zur Reinigung und Trennung der verschiedenen Derivate gefunden. Die l. c. beschriebenen Prodd. müssen jetzt als Gemische angesehen werden; die Lsgg. waren nur von geringer Beständigkeit u. erstarrten leicht zu MM., welche Cellulose (-Hydrat) enthielten. Diese „*Reversion*“ besteht in einer freiwilligen Zers. unter Abspaltung der CS·S-Gruppen; durch Zusatz von SS. läßt sie sich sehr beschleunigen. Die früher für die freie *Cellulosexanthogensäure* angesehene zers. Substanz ist mithin nichts anderes als ein Gemenge von Reversionsprodd. und Cellulosehydrat mit den relativ beständigen, unl., hydratisierten Salzen der C_{24} -Cellulosexanthogensäure. Die Reinigung des überdies gelatinösen Materials konnte mit den seinerzeit angewendeten Mitteln (A., konz. Kochsalzsgg.), wie jetzt erklärlich ist, nicht zum Ziel führen. — Bei dieser Gelegenheit erörtern die Vff. die besonderen Schwierigkeiten, denen man bei der Bearbeitung des Cellulosegebietes begegnet, und weisen darauf hin, daß hier die Verfolgung der quantitativen Verhältnisse der einzelnen Rkk. ein wichtiges Hilfsmittel für die Erkennung der Konstitution ist. — Die *Analyse der Cellulosexanthogenate* wird jetzt wie folgt ausgeführt: Da das mit der CS·S-Gruppe in Verb. stehende Alkali durch Essigsäure nicht abgespalten wird, so läßt es sich titrimetrisch bestimmen, indem man das Material mit Normaleessigsäure in geringem Überschufs behandelt, das Cellulosederivat durch gesättigte Kochsalzsg. abscheidet, den Nd. auswäscht und in den Filtraten die S. titriert. Das Gesamtkalki wird in einem anderen Teil der Probe durch Kochen mit überschüssiger Normalschwefelsäure (um völlige Zers. zu sichern und die Cellulose zu dehydratisieren) u. Zurücktitrieren der unverbrauchten S. bestimmt. Die Differenz der beiden Titrations ergibt das mit der Cellulosesäure verbundene Alkali. Das Resultat kann kontrolliert werden durch direkte Bestimmung des Xanthogenats; hierbei wird der Nd. mit Salzsg. oder verd. A. gewaschen, dann in W. verteilt und mit Normalschwefelsäure zers. — Da die Alkalexanthogenate mit Jod unter B. von Dioxysulfocarbonaten reagieren:



das Halogen also im selben molekularen Verhältnis wie die SS. einwirkt, so müssen bei reinen Cellulosexanthogenaten die mit Normaljodsg. und Normalsäuren gewonnenen Zahlen identisch sein. — Den Schwefelgehalt ermittelt man durch Oxydation mit Alkalihypochlorit und Wägung als BaSO_4 ; die Cellulose wird nach einem der bekannten Verff. ermittelt. — Das Verhältnis Na : S entsprach in den isolierten Prodd. dem von der Formel $\text{OR}\cdot\text{CS}\cdot\text{SNa}$ verlangten; das Verhältnis der beiden zur Cellulose war angenähert gleich dem für ein Multiplum von $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ erforderlichen, doch sind hierbei drei Stadien zu unterscheiden: a) In dem Originalprod. der Rk. scheint der Cellulosekomplex der Reihe C_6 anzugehören; die Verb. wird von neutralen dehydratisierenden Mitteln, selbst nach dem Ansäuern, nicht gefällt. — b) Die nach 24-stündigem Stehen entstandene *Viskoselsg.* enthält als charakteristischen Bestandteil ein C_{12} -Xanthogenat; dasselbe ist einige Tage haltbar u. in reiner Form isolierbar. — c) Aus Viskose, welche sich im Stadium des Festwerdens befindet, läßt sich durch Ansäuern ein C_{24} -Xanthogenat abscheiden, das in W. unl. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1513—20. 8/6. [4/5.] London.)

STELZNER.

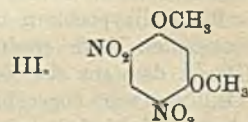
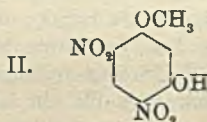
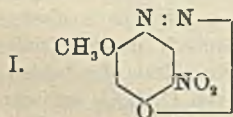
Felix Kaufer, *Über aromatische Dicarbylamine*. Bei der Einw. von Chlf. + KOH auf aromatische Diamine haben GRASSI-CRISTALDI u. LAMBARDI (Gaz. chim. ital. 25. I. 224; C. 95. I. 877) Dicarbylamine nicht erhalten können; man gewinnt jedoch 10—20% der theoretischen Menge an den gewünschten Basen, wenn man konz., mit 10—20% A. vermischte Kalilauge und einen großen Chlf.-Überschuß anwendet, so daß das Reaktionsprod. in dem Maße, wie es entsteht, in das Chlf. übergeht und so vor der Zers. durch das Alkali geschützt ist. Nach 2—5-stündigem Kochen hebt man die Chlf.-Schicht ab, versetzt mit Ä., wäscht mit verd. Schwefelsäure, dann mit W., trocknet mit CaCl₂ und verdunstet. — *p*-Phenylendicarbylamin, C₆H₄(NC)₂^{1,4}. Widerlich riechende, zers. Nadeln; schwärzt sich bei 130—140°; lagert sich bei 230—260° mit explosionsartiger Schnelligkeit in *Terephthalsäurenitril*, C₆H₄(CN)₂^{1,4}, um; giebt mit äth. Bromlsg. ein *Tetrabromid*, C₆H₄N₂Br₄ (Nadeln, F. 137 bis 138°). — *m*-Phenylendicarbylamin, C₆H₄(NC)₂^{1,3}. Nadeln, die sich innerhalb eines Tages in eine schwarzbraune, amorphe M. verwandeln, sich bei 75° schwärzen u. bei 90—95° unter Gasentw. schmelzen. — Die Umlagerung ergab *Isophthalsäurenitril*, C₆H₄(CN)₂^{1,3}, vom F. 154—155°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1577—79. 8/6. [20/5.] I. Chem. Univ.-Lab. Wien.)

STELZNER.

R. Meldola und I. V. Eyre, *Die Diazotierung des Dinitroanisidins und die Konstitution des entstehenden Produkts*. Vff. teilen, veranlaßt durch eine Arbeit von FREYSS (Bull. Soc. ind. Mulhouse 70. 375; C. 1901. I. 739) über denselben Gegenstand die Fortsetzung ihrer früher (MELDOLA und WECHSLER, *Proceedings Chem. Soc.* 14. 226; J. Chem. Soc. London 77. 1172; C. 99. I. 193; 1900. II. 958) veröffentlichten Unterss. mit.

Die bei Einw. eines Nitrits auf Dinitroanisidin in essigsaurer Lsg. erhaltene Diazoverb. ist ein *Diazoxyd* der Formel I. Der wichtigste Beweis für die Konstitution ist die leichte Überführbarkeit in Nitroresorcinmonomethyläther, C₆H₃·NO₂·OH·OCH₃ = 1 : 2 : 4. Man löst zu diesem Zweck das Diazoxyd in alkoh. KOH, wobei schon in der Kälte Zers. eintritt, verdünnt mit W., säuert an und reinigt den sich krystallinisch ausscheidenden Methyläther durch Dest. im Dampfstrom. Aus dem Monomethyläther erhält man durch Schwefelsäuredimethylester bei Ggw. von Alkali den Dimethylester vom F. 72—73°.

Der *Nitroresorcinmonomethyläther* liefert leicht ein Benzoylderivat, C₆H₃·NO₂·OC₆H₅·O·CH₃ = 1 : 2 : 4, flache Nadeln aus A. vom F. 95°. Er löst sich in Essigsäure, die Lsg. färbt sich durch Zinkstaub intensiv blau. Bei der Reduktion mit Zn und Essigsäure bei Ggw. von Acetanhydrid entsteht das *Acetaminoderivat*, C₆H₃·NHC₂H₅O·O·OH·OCH₃ = 1 : 2 : 4; es bildet glänzende, flache Nadeln aus A., welche bei 164—165° schmelzen und an der Luft sich bräunen. Durch kalte, rauchende HNO₃ wird sowohl der Nitroresorcinmonomethyläther als auch der Dimethyläther nitriert unter B. von Dinitroverb. folgender Konstitution II. und III.:

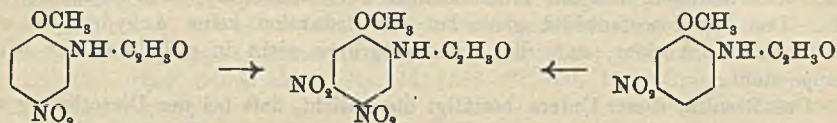


Die Verb. II. schm. bei 110,5° und krystallisiert aus A. in gelben Platten. Die Verb. III. schm. bei 154°, krystallisiert aus A. oder W. in kleinen Nadeln u. kann auch direkt aus Resorcindimethyläther durch Nitrierung erhalten werden. Das zuerst erwähnte Diazoxyd ist gegen SS. sehr beständig; beim Kochen mit HJ aber wird es zersetzt unter B. von Jodonitroresorcinmethyläther, C₆H₃·OCH₃·OH·NO₂J = 1 : 3 : 4 : 6 (MELDOLA und WECHSLER, l. c.).

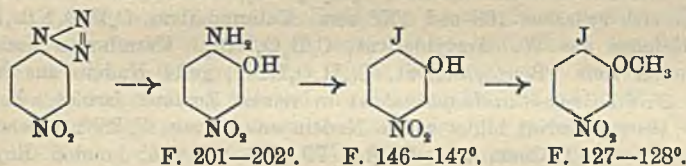
Das früher (l. c.) beschriebene *Azo-β-naphtholderivat* hat die Formel C₈H₄·NO₂·

$\text{OCH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ u. besitzt infolge der in p-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe Phenolcharakter. In k., wss. Alkali löst es sich mit bordeauxroter Farbe u. wird durch SS. unverändert gefällt. Bei Einw. von Ammoniumsulfid entsteht keine Amidoazoverb., wodurch die Ansicht, daß die Nitrogruppe nicht in p-Stellung zur Azogruppe steht, bestätigt wird.

Die Konstitution des früher beschriebenen *Dinitroanisidins* vom F. 188° ergab sich daraus, daß sein Acetylderivat erhalten wurde durch Nitrierung der beiden Nitroacetanisidide, welche sich bei der Nitrierung von o-Acetanisidid bilden:



Kocht man das Gemisch der bei der Nitrierung von o-Acetanisidid erhaltenen Nitroacetylderivate mit verd. Alkali u. löst die gebildeten Nitroanisidine in h. verd. H_2SO_4 , so krystallisiert beim Abkühlen nur das Sulfat des p-Nitro-o-anisidins aus, welches bei Behandlung mit verd. Alkali reines *p-Nitro-o-anisidin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3 = 1 : 4 : 5$, liefert. Die Konstitution dieser Verb. wurde sowohl durch Überführung in das von MELDOLA zuerst beschriebene (Proceedings Chem. Soc. 12. 125; C. 96. II. 350) p-Nitroguajakol als auch auf andere Weise nachgewiesen. Diazotiert man p-Nitro-o-anisidin u. ersetzt die Aminogruppe durch Jod, so erhält man strohfarbene Krystalle eines Jodonitroanisols vom F. 127—128°. Die Konstitution dieser letzteren Verb. nun entspricht derjenigen des von FRIEDLÄNDER und ZEITLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 196; C. 94. I. 467) erhaltenen Nitroaminophenols vom F. 201 bis 202°. Verwandelt man dieses in das entsprechende Jodonitrophenol u. behandelt dessen amorphes Ag-Salz mit Methyljodid, so erhält man dasselbe Jodonitroanisol wie aus p-Nitro-o-anisidin.



Vereinigt man das diazotierte p-Nitro-o-anisidin mit β -Naphtol in NaOH-Lsg., so erhält man eine *Nitroazoverbindung*, welche aus Eg. in roten metallischen Nadeln vom F. 269° krystallisiert. Die Verb. löst sich in alkoh. NaOH-Lsg. mit violetter Farbe, ebenso auch in konz. H_2SO_4 . Erhitzt man die Lsg. in alkoh. NaOH-Lsg. mit Ammoniumsulfid und verd. mit W., so scheidet sich die *Amidoazoverbindung*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$, in bronzefarbenen Blättchen aus, welche über 300° schmelzen. Die Lsg. des Körpers in A. ist bordeauxrot und färbt sich durch HCl orange. In h. wss. HCl löst es sich mit dunkelroter, in konz. H_2SO_4 mit magentaroher Farbe, welche beim Verdünnen in orange übergeht. Die Reduzierbarkeit der Nitrogruppe in der Nitroazoverb. ohne Abtrennung des Stickstoffatoms der Azogruppe ist ein Beweis, daß die beiden Gruppen in p-Stellung zu einander stehen.

Die Konstitution von CAHOURS' Nitroanisidin (MELDOLA, WOOLCOTT u. WRAY, l. c.) wurde noch weiter bewiesen durch Überführung in das entsprechende Jodonitroanisol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{J} \cdot \text{OCH}_3 = 1 : 3 : 4$, vom F. 95—96°.

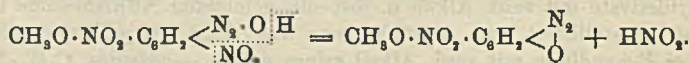
Vff. waren zur Zeit des Erscheinens der Arbeit von FREYSS auch mit Verss. beschäftigt, die Konstitution des *Dinitroanisidins* aufzuklären. Durch Reduktion mit Sn u. HCl erhält man ein *Triaminoanisol*, das ein krystallinisches Chlorhydrat bildet, aber sehr unbeständig ist und an der Luft in einen dunkelvioletten Farbstoff

übergeht. Erhitzt man äquimolekulare Mengen des Triamins mit Phenanthrenchinon in Eisessigsig., so bildet sich ein *Aminoaxin*, dessen Chlorhydrat durch HCl als tieferer Niederschlag gefällt wird. Die freie Base bildet ein Pulver, welches sich in A. mit prächtig grüner Fluoreszenz löst. Aus h. Toluol krystallisiert sie mit 1 Mol. Toluol in braunen Nadeln, welche bei ca. 237° schmelzen, vorher aber erweichen.

Sie besitzen die Formel $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2 < \begin{matrix} \text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} + \text{C}_7\text{H}_8$. Durch die B. dieses

Azins wird bewiesen, daß das Triaminoanisol zwei Aminogruppen in o-Stellung enthält. Das Dinitroacetanisidid giebt bei der Reduktion keine Anhydrobase, eine Stütze für die Ansicht, daß die Acetaminogruppe nicht in o-Stellung zur Nitrogruppe steht.

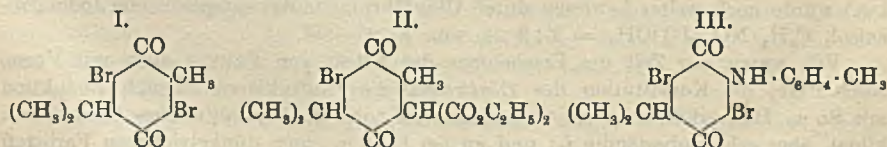
Das Resultat dieser Unters. bestätigt die Ansicht, daß bei der Diazotierung von 3,4-Dinitro-o-anisidin in essigsaurer Lsg. die 4-Nitrogruppe eliminiert wird, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Zur Charakterisierung der beiden Mononitroanisidine und des Dinitroanisidins wurden noch deren Benzoylderivate dargestellt. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2\cdot\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\cdot\text{OCH}_3 = 1:4:5$, weiße Nadeln aus A. F. 149–150°. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2\cdot\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\cdot\text{OCH}_3 = 1:3:4$, dünne Nadeln aus A. F. 160–161°. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{NO}_2)_2\cdot\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\cdot\text{OCH}_3 = 1:2:5:4$, Blättchen aus Essigsäure, F. 185–186°. Vff. werden die Unters. fortsetzen. (Proceedings Chem. Soc. 17. 131–35. 3/6. [31/5.]) FAHRENHORST.

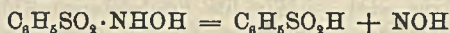
M. O. Forster und W. Robertson, *Die Darstellung und Eigenschaften des 2,6-Dibrom-4-nitrosophenols*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. 1901. I. 1309.) *2,6-Dibrom-4-nitrosophenol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2$, bildet dunkelbraune Nadeln aus A., welche sich zwischen 168 und 175° zers. Kaliumderivat, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ grüne Blättchen aus W. Acetylderivat, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NBr}_2$. Karminrote Nadeln aus A. F. 122° unter Zers. Benzoylderivat, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3\text{NBr}_2$, gelbe Nadeln aus Äthylacetat, F. 197°. *2:6-Dibrom-4-aminophenol* ist in reinem Zustand farblos. Es zers. sich bei 190°. Benzoylderivat bildet weiße Nadeln aus A. vom F. 208°, welche am Licht sich rosa färben. (J. Chem. Soc. London 79. 686–90. 3/6. London. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

J. Hoffmann, *Über einige Derivate des Dibromthymochinons*. Eine mit N-Äthylat versetzte alkoh. Suspension von *Dibromthymochinon* (I.) und Malonester färbt sich bald tiefblau, u. nach einstündigem Stehen liefert das Filtrat beim Verdünnen und Ansäuern den *6-Brom-1,4-thymochinon-3-malonsäurediäthylester* (II.); gelbe Nadeln aus Lg.; F. 78°. — Ba-Salz, $(\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Br})_2\text{Ba}$. Amorphes, blaues Pulver; l. in Bzl., A., Ä. — Mit anderen Methylenverb. (Cyanessigester, Acetessigester) gab das Dibromthymochinon zwar die charakteristische Farbrk., jedoch nur ölige Prodd.; durch Kochen der alkoh. Lsg. mit aromatischen Aminen wurden nicht die Bromatome, sondern die Methylgruppe des Chinons durch den Rest der Amine verdrängt. Mit p-Toluidin entstand so — allerdings nur zu etwa 20% der Theorie — das *2-p-Toluidino-3,6-dibrom-5-isopropyl-1,4-chinon* (III.); dunkelviolette Nadeln aus A.; F. 195°.



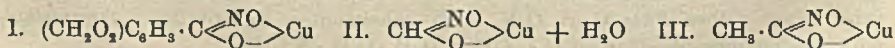
Mit Anilin bildete sich das *2-Anilino-3,6-Dibrom-5-isopropyl-1,4-chinon*, $C_{15}H_{13}O_2NBr$; dunkelblaue Nadeln aus A.; F. 170°. CARSTANJEN (J. pr. Chem. (2) 3. 57) erhielt bei der gleichen Rk. eine von ihm nicht analysierte Substanz, die er als Dianilinothymochinon auffasste. — Durch 2—3stündiges Kochen mit 20%iger alkoh. Schwefelsäure gehen die beiden Aminderivate in *2-Oxy-3,6-dibrom-5-isopropyl-1,4-chinon*, $C_9H_5O_3Br_2$, über; rotbraune Nadeln aus Lg.; F. 143°; ll. in A., Bzl., Ä.; Lsg. in verd. wss. Alkalien und Ammoniak violettrot. — Ag-Salz, $C_9H_5O_3Br_2Ag$. Rote Nadeln. — *2-Methoxy-3,6-dibrom-5-isopropyl-1,4-chinon*, $C_{10}H_{10}O_3Br_2$, aus dem Ag-Salz durch mehrstündiges Kochen mit Jodmethyl in Ä. dargestellt; gelbe Blättchen aus Methylalkohol; F. 62—63°. — Mit Jodäthyl wurde auf demselben Wege das *2-Äthoxy-3,6-dibrom-5-isopropyl-1,4-chinon*, $C_{11}H_{12}O_3Br_2$, gewonnen; goldgelbe Blätter aus A.; F. 59—60°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1558—61. 8/6. [15/5.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

Enrico Rimini, *Über eine neue Reaktion der Aldehyde*. (Vergl. ANGELI und ANGELICO, Gaz. chim. ital. 30. I. 593; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 249; C. 1900. II. 362; 1901. I. 1192.) Ganz analog wie die Nitrohydroxylaminsäure verhält sich auch die PILOTY'sche Benzolsulfonhydroxamsäure. In alkal. Lsg. zerfällt sie gemäß der Gleichung:



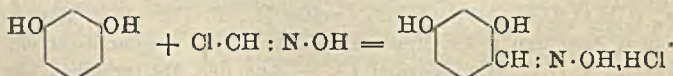
in Benzolsulfinsäure u. den Rest NOH, der von Aldehyden unter B. von Hydroxamsäuren gebunden wird. Letztere geben deutlich ihre charakteristischen Rkk., während, wenn man von der Nitrohydroxylaminsäure ausgeht, die gleichzeitig entstehende salpetrige S. leicht störend wirken kann. Jedenfalls läßt sich diese spezifische Rk. — weitere Mitteilungen sollen folgen — zum qualitativen u. quantitativen Nachweis von Aldehyden verwenden.

I. Benzaldehyd. Zu einer Lsg. von 3,25 g Benzaldehyd in wenig A. fügt man 30 ccm einer Doppelnormalkalilauge, läßt in das Gemisch 5 g der PILOTY'schen S. fallen und giebt noch 15 ccm der KOH-Lsg. hinzu. Nach beendeter Rk., bei der keine Gasentw. auftreten darf, verjagt man den A., neutralisiert den Rückstand mit Essigsäure, filtriert u. fällt im Filtrat mittels Kupferacetatlg. das hellblaue Kupfersalz der *Benzhydroxamsäure*, während die Benzolsulfinsäure gel. bleibt. Zur Gewinnung der freien Benzhydroxamsäure zers. man das gut gewaschene u. in wenig W. eingeweichte Kupfersalz mittels verd. HCl, filtriert u. extrahiert das Filtrat mehrmals mit Ä. Derselbe hinterläßt beim langsamen Verdampfen eine weiße M., die nach dem Waschen mit Ä. und Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz der Zus. $C_6H_5 \cdot C(OH)(NOH)$ entspricht u. bei 131—132° schm. Beim Kochen mit verd. SS., wie z. B. mit H_2SO_4 , spaltet sie sich in Benzoësäure und Hydroxylaminsulfat. — II. Piperonal. Man versetzt eine Lsg. von 4,5 g Piperonal in A. mit 30 ccm KOH, 5 g PILOTY'scher S. und 15 ccm KOH, verjagt den A., filtriert u. säuert das Filtrat mit verd. H_2SO_4 an. Die so gefällte, aus Aceton umkrystallisierte *Piperonalhydroxamsäure*, $(CH_2O_2)C_6H_3C(OH)(NOH)$, weiße M., F. 172—173°, liefert in Na_2CO_3 -Lsg. nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Kupferacetat ein hellgrünes, unl. Kupfersalz, $C_6H_5O_4NCu$ (Formel I). — Aus den Mutterlauge der Piperonalhydroxamsäure liefs sich durch Ausäthern und Umkrystallisieren aus Bzl. die *Benzolsulfinsäure*, $C_6H_5 \cdot SO_2H$, F. 83°, gewinnen, die noch durch ihr Silbersalz, $C_6H_5 \cdot SO_2Ag$, identifiziert wurde. — III. Anisaldehyd. In analoger Weise, wie vorher beschrieben, bekommt man aus 4 g Anisaldehyd, 30 ccm KOH, 5 g PILOTY'scher S. und 15 ccm KOH nach vorsichtigem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 unter Zusatz von Methylorange die *Anishydroxamsäure*, $(CH_3O)C_6H_4C(OH)(NOH)$, aus Aceton umkrystallisierbare M.,



F. 166°. — IV. Furfurol. Man versetzt 2,8 g Furfurol mit 45 ccm KOH und 5 g der PILOY'schen S. und fällt mittels Kupferacetat. Das in wenig W. eingeweichte und in verd. HCl vollständig gel. Kupfersalz filtriert man und extrahiert das Filtrat nach dem Waschen mit Ä. wiederholt (12—15-mal) mit Essigester. Nach dem Verdunsten des Essigesters löst man in Aceton, behandelt in der Kälte mit Tierkohle, vertreibt das Aceton, wäscht mit Ä. und gewinnt so die reine *Furfurhydroxamsäure*, $C_4H_3O \cdot C(OH)(NOH)$, F. 128°. — V. Formaldehyd. Man behandelt 3 g einer 40%ig. Formaldehydls. mit 45 ccm KOH und 5 g der PILOY'schen S., erwärmt zweckmäÙig 20 Minuten im Wasserbade, neutralisiert mit verd. Essigsäure u. fällt im Filtrat mittels Kupferacetat das Kupfersalz der *Formhydroxamsäure*, $CHO_2NCu + H_2O$ (Formel II.). — VI. Äthylaldehyd. Der mit der vierfachen Menge W. verd. Äthylaldehyd liefert in gleicher Weise wie der Formaldehyd das Kupfersalz der *Acethylhydroxamsäure*, grüner, voluminöser Nd. der Zus. $C_2H_5O_2NCu$, dem Vf. die Formel III. zuschreibt im Gegensatz zu der von CRISMER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 3. 121) für dieses Salz angenommenen Konstitution. — VII. Isovaleraldehyd. Eine Lsg. von 2,8 g Isovaleraldehyd in A. liefert in der für die aromatischen Aldehyde beschriebenen Weise ein hellgrünes Kupfersalz der *Isovalerianhydroxamsäure*, $C_5H_9O_2NCu$, das auch eine analoge Konstitution wie die Kupfersalze der Acethylhydroxamsäure etc. besitzen wird. — Wie die beschriebenen Aldehyde reagieren noch folgende geprüften Aldehyde: *Valeraldehyd*, *Akrolein*, *Citral*, *Glyoxal*, *Glycerinaldehyd*, *Salicylaldehyd* und der *Aminovaleraldehyd*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$, von WOLFFENSTEIN und schließlich auch die *Ameisensäure*. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 355—62. 5/5. Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH.

Roland Scholl u. Ernst Bertsch, *Synthetische Verwendung des Knallquecksilbers*. II. Mitteilung: *Eine Synthese von Phenolaldoximen* (vgl. J. H. ZIEGLER, DRP. 114195; C. 1900. II. 995). Wie SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3492; C. 1900. I. 104) nachgewiesen hat, lassen sich aromatische KW-stoffe durch Knallquecksilber u. $AlCl_3$ direkt in Aldoxime umwandeln. Da das $AlCl_3$ als Kondensationsmittel bei Phenolen nur unter Bedingungen brauchbar ist (vgl. GATTERMANN, BERCHELMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1765; C. 98. II. 427), die für die Zwecke der Vff. nicht inne zu halten waren, u. andererseits aus Phenolen u. Knallquecksilber allein Urethane entstehen (SCHOLL, KAÇER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 51; C. 1900. I. 405), mußte das Verf., um wenigstens bei einer beschränkten Zahl von Phenolen durchführbar zu sein, wie folgt umgestaltet werden: Behandelt man Knallquecksilber mit konz. Salzsäure oder äther. HCl bei niederer Temperatur, so geht es in das ätherl., sehr zers. *Monochlorformaldoxim*, $CHCl : N \cdot OH$ (SCHOLL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2816; C. 94. II. 940; NEF, LIEBIG's Ann. 280. 303; C. 94. II. 731) über; dieses wirkt auf einwertige Phenole nicht ein, setzt sich aber mit solchen mehrwertigen Phenolen, welche m-ständige Hydroxylyle u. dazu eine freie p-Stellung haben, schon bei 0° unter B. von Oxyaldoximchlorhydraten um; z. B.:



Die neue Synthese, welche sich meist mit guter Ausbeute durchführen läßt, ist ein Analogon der B. von Phenolaldiminen aus mehrwertigen Phenolen mit m-ständigen Hydroxylyen, Blausäure und HCl in Ä. (GATTERMANN, KOEBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 278; C. 99. I. 607). Verss., sie auf aromat. Amine auszudehnen, blieben erfolglos. Auf *Dimethylanilin* wirkt das Knallquecksilber als Oxydationsmittel; wahrscheinlich nach vorhergehender Isomerisation des Fulminats zum Cyanat entsteht, neben einer gelben Base $C_{20}H_{24}O_2N_4$ noch unbekannter Konstitution, *Tetramethyl-p,p'-diaminodiphenylmethan*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$.

Zur Darst. von β -Resorecyldoxim, $(\text{HO})_2^{1,2}\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH})^4$, wird eine Lsg. von 10 g Resorcin in 80 ccm abs. Ä., in welcher 21 g ätherfeuchtes Knallquecksilber suspendiert sind, unter beständigem Umschütteln und Kühlen mit einer Kältemischung mit trockenem HCl gesättigt. Nachdem das Ganze über Nacht im Eisschrank gestanden hat, gießt man die rotbraune Ä.-Lsg. samt dem Niederschlag in 300 ccm Eiswasser, äthert aus, konzentriert die Ä.-Lsg. auf 50 ccm, trocknet mit geschm. Na-Sulfat u. fällt das Oxim durch Einleiten von HCl als Chlorhydrat. Die wss. Lsg. des Salzes giebt an Ä. 6,2 g freies Oxim ab; Nadeln aus W., die bei 197° unter B. eines roten Farbstoffs schm. — Behufs Überführung in β -Resorecyaldehyd, $(\text{HO})_2^{1,2}\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})^4$, erhitzt man 1 g Aldoxim mit 100 ccm W. + 60 ccm konz. Schwefelsäure 5 Min. bis nahe zum Sieden u. äthert aus; Nadeln aus W.; Ausbeute 0,8 g. — Leitet man HCl in eine Lsg. von 10 g Orcin in 90 ccm absol. Ä.; in welcher 20 g ätherfeuchtes Knallquecksilber suspendiert sind, so färbt sich dieselbe kirschrot, dann rotbraun; beim Eingießen in W. scheidet sich ein Farbstoff ab (dunkelbraune, metallisch glänzende Nadeln aus Eg.; die Lsg. in Natronlauge fluoresziert stark), welcher mit dem *Orcinaurin* identisch zu sein scheint, das SCHWARZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 546) aus Orcin und Chlf. in Ggw. von Natronlauge bereitet hat. Aus dem Filtrat extrahiert Ä. 1,7 g *Oreyaldoxim* $(\text{CH}_3)^1(\text{OH})_2^{2,3}\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH})^6$; glänzende Nadeln aus W.; F. 200°; ll. in Ä., A., Aceton, Eg.; wl. in CS_2 , Chlf., Lg. — *Oreyaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ (GATTERMANN, BERCHELMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1768; C. 98. II. 427; GATTERMANN, KOEBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 280; C. 99. I. 607) F. 181—182°. — *Pyrogallolaldoxim* $(\text{OH})_3^{1,2,3}\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH})^4$. Glänzende Nadeln aus W., die sich bei 194° bräunen und bei 204° zers.; l. in A., Ä., Aceton, Eg.; fast unl. in Bzl., Lg., Chlf., CS_2 . Ausbeute 2,2 g Aldoxim aus 10 g Pyrogallol. — *Pyrogallolaldehyd*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$. F. 161—162°. — *Phloroglucyaldoxim*, $(\text{OH})_3^{1,3,5}\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH})^6$. Der Nd. des rohen Chlorhydrats wurde mit trockenem Ä gewaschen, in W. gel., das freie Aldoxim in Ä. aufgenommen und aus der auf 40 ccm konz. Lsg. das HgCl_2 durch Schütteln mit Kochsalzlg. entfernt. Der Ä. hinterließ dann 12 g Oxim, also fast die theoretische Menge. Fast farblose, beim Aufbewahren gelblich werdende Krystalle mit $1\text{H}_2\text{O}$ aus wenig h., ausgekochtem W., die sich bei 130° rötlich färben, bei stärkerem Erhitzen dunkler werden und bei 195° zers.; ll. in A., Ä., Aceton, Eg.; fast unl. in Bzl., Lg., Chlf., CS_2 . — *Phloroglucinaldehyd*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$. Glänzende Nadeln aus W. von 60—70°; l. in A., Ä., Aceton; wl. in k. W.; fast unl. in Bzl., Chlf., Lg.; färbt sich bei 150° rotbraun, bei stärkerem Erhitzen dunkler und zers. sich bei etwa 210°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1441—46. 8/6. [29/4.] Chem. Lab. der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

STELZNER.

R. D. Abell, *Die Kondensation vom Äthylphenylketon mit Benzaldehyd*. Bei der Einw. von Äthylphenylketon auf Benzaldehyd bei Ggw. einer 20%igen Lsg. von Na-Äthylat entstehen 1: 3-Diphenyl-2-methyltrimethylenglykol, farblose Nadeln vom F. 98 bis 99°, unreines Benzalpropiophenon, gelbes Öl vom $K_{p_{25}}$ 210—213°, u. 1,3-Dimethyl-1,3-dibenzoyl-2-phenylpropan, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2$, Platten vom F. 162—163°. Bei Anwendung von Na-Methylat bilden sich nur die beiden ersten Verbb., eine Lsg. von KOH in wss. A. giebt nur Benzalpropiophenon.

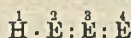
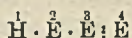
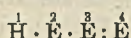
1,3-Diphenyl-2-methyltrimethylenglykol wird durch Chromsäure oxydiert zu Methyl-dibenzoylmethan, welches mit Hydrazinhydrat 3,5-Diphenyl-4-methylpyrazol vom F. 222 bis 223° liefert.

Benzalpropiophenon vereinigt sich sehr leicht mit Br zu Benzalpropiophenondibromid, einem zähen, grünen Öl. Mit Phenylhydrazin liefert es ein *Hydraxon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$, gelbe Nadeln vom F. 127—128°.

Behandelt man äquimolekulare Mengen von Benzalpropiophenon u. Äthylphenylketon mit Na-Äthylat, so erhält man eine krystallinische Masse, welche sich durch

Krystallisation aus A. in zwei isomere Verb. der Formel $C_{25}H_{24}O_2$, trennen läßt, von denen die eine Nadeln vom F. 121—122°, die andere Platten vom F. 162—163° bildet. Die letztere Verb. erweist sich identisch mit 1,3-Dimethyl-1,3-dibenzoyl-2-phenylpropan, welches also auch bei der oben erwähnten Rk. wahrscheinlich aus Benzalpropiophenon entstanden ist. Die Anwendung von Na-Methylat liefert kein Resultat. Erhitzt man 1,3-Dimethyl-1,3-dibenzoyl-2-phenylpropan mit alkoh. NH_3 , so entsteht neben viel Harz eine in Nadeln krystallisierende *Verbindung* vom F. 155—156°, welche entweder Triphenyldimethyldihydropyridin, $C_{26}H_{23}N$, oder Triphenyldimethylpyridin $C_{26}H_{21}N$ ist. Diese Substanz entsteht ebenso bei Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf die beiden erwähnten isomeren Verb. (Proceedings Chem. Soc. 17. 128. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

D. Vorländer, *Konstitutionsformeln der Säuren*. Der *Mucobromsäure*, $C_4H_2O_2Br_2$, kommt nach BISTRZYCKI u. HERBST (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1010; C. 1901. I. 1158) statt der neuerdings angenommenen laktontartigen Formel die einer Aldehydsäure, $(COOH)(Br)C : C(Br)CHO$, zu. Vf. weist nun darauf hin, daß sich in an-betracht der sauren Eigenschaften der Mucobromsäure die Laktatformel für dieselbe nicht annehmbar ist, da bei einer derartigen Konstitution nur ein neutraler oder kaum sauer reagierender Körper vom Charakter eines A. resultieren könnte. Derivate der Mucobromsäure können sich gleichwohl von der Laktatformel ableiten. — Im allgemeinen enthalten organische und auch die meisten anorganischen SS. die Kombinationen:



d. h. die chemisch wie physikalisch „reaktive Gruppe“ $\overset{3}{E} : \overset{4}{E}$, resp. $\overset{3}{E} : \overset{4}{E}$. Die Beweglichkeit des Wasserstoffs, den Vf. mit 1 numeriert, hängt zunächst ab von dem Element (Nichtmetall) 2, mit welchem der Wasserstoff in direkter Verb. steht. Insoweit ist sie relativ dieselbe, wie in den Typen HCl , H_2O , H_2S , H_3N , H_4C . Die Beweglichkeit des H wird aber ferner von den Nichtmetallen 3 und 4 beeinflusst, besonders von dem ungesättigten Zustand derselben. Nur wenn die mehrfache Bindung in der 3-Stellung, d. h. zwischen den Elementen 3 u. 4 sich befindet, erlangt der H in diesen Kombinationen grössere Beweglichkeit, als in den Typen. Eine reaktive Gruppe $E : E$ vermag weder von 2, noch von 4 aus die Beweglichkeit des H wesentlich zu verstärken. Die dreifach ungesättigte Gruppe kommt in der 2-Stellung $H \cdot E : E$, z. B. in HCN , C_2H_2 , etc., stärker zur Geltung, als die zweifach ungesättigte Gruppe in $H \cdot E : E$. — Diese Definition über den Säurecharakter benutzt Vf. nun, um völlige Klarheit über die Eigenschaften, bezw. Konstitution einzelner Verb. zu schaffen: So kann *Chloralhydrat*, da es keine reaktive Gruppe enthält, keine S. sein.

Chlorsäure (ebenso *Überchlorsäure*) können nur die Konstitution $H \cdot O \cdot Cl \ll O$ haben.

In Aldehyden ist der H nicht ionisierbar; das reaktive $C : O$ nimmt die 2-Stellung ein: $H \cdot C(: O)(R)$. Im *Guanidin* wird nicht der Imid-, sondern des Amidwasserstoff ersetzt, weil nur der letztere in reaktiver 3-Stellung zum $C : N$ steht: $(H_2N)(H_2N)C : NH$. Den *Hydroxamsäuren* kommt als wahren Säuren nur die Konstitution $H \cdot O : N \cdot C(OH)(R)$ zu. *Triphenylcarbinol* mit reaktiven Gruppen in 4-Stellung,

$H \cdot O \cdot C \begin{pmatrix} bz \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{pmatrix}$, ist in Alkalien unl., *Phenol* mit $H \cdot O \cdot C \begin{pmatrix} bz \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{pmatrix}$ dagegen l. Die vielfach

diskutierten Dioxylaktonformeln der *Bernsteinsäure*, *Phthalsäure*, *Maleinsäure*, *Pyrocinchonsäure* sind vom Gesichtspunkt des Vf's aus zu verwerfen. Die schwach sauren Eigenschaften der *unterchlorigen Säure*, ihre Oxydierbarkeit zu sauerstoffreicheren SS., ihre große Zersetzlichkeit und besonders ihre Zerlegbarkeit in Cl und OH kommen in der Formel $H \cdot O \cdot Cl$ mit unausgebildeter reaktiver Gruppe zum

Ausdruck. Für das als ungesättigte Verb. (vgl. BRÜHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1709; C. 1900. II. 162) anzusehende *Wasserstoffsperoxyd* kommen wohl die (vielleicht tautomeren) Formeln $H \cdot O : O \cdot H$ oder $H \cdot O (: O) (H)$ in Betracht, die beide für sehr schwache SS. gelten. Das *Benzoylhydroperoxyd* (vgl. v. BAEYER u. VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1569; C. 1900. II. 251) ist gemäß der Formel $C_6H_5 \cdot C (: O) O : O \cdot H$ eine schwache S. — Zum Schluß verweist Vf. auf die Bemerkungen von CLAISEN über Oxymethylenverbb. [LIEBIG's Ann. 297. 15; C. 97. II. 835; vgl. auch Vf. (Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle 21. 233; C. 99. I. 729)], in denen sich die Carbonyle, $(O : C) (O : C) C : CHOH$, an der Wirkung des $C : C$ auf den Hydroxylwasserstoff beteiligen. In analoger Weise ist zu folgern, daß die *Hydroresorcine* ihre sauren Eigenschaften dem Carbonyl mit verdanken, u. daß der *Glutakonsäureester* sich wegen der zwei Carbonyle $RO \cdot O : C \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C : O \cdot OR$ verhält wie Malonester, während *Phenyl-i-krotonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, der Phenyllessigsäure gleicht. Die Kohlenstoffdoppelbindung vermag die Wirkung des Carbonyls oder des Phenyls zu übertragen, und haben danach mehrere ungesättigte Gruppen der Form $E : E \cdot E : E$ den Charakter einer einzigen reaktiven Gruppe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1632—37. 8/6. [6/5.]) ROTH.

D. Vorländer, *Über die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen*. (Vgl. vorstehend. Ref.) Vf. ist der Ansicht, daß das Verhalten der Basen gegen Permanganat nicht sehr verschieden ist von dem anderer Kohlenstoffverbb. Soweit stickstoffhaltige Verbb. basische Eigenschaften zeigen und sich mit SS. zu Additionsprodd., d. h. Salzen verbinden, sind sie eben wegen dieser Eigenschaften als Basen ungesättigt und daher in alkal. Lsg. leicht oxydierbar. Verwandelt man aber die Basen durch Zusatz starker Mineralsäuren in Salze, so werden sie gesättigt und gegen $KMnO_4$ beständig, indem der ungesättigte dreiwertige Stickstoff der Ammoniakverbindung in den gesättigten fünfwertigen des Ammoniums übergeht. Der Grad dieser Sättigung wird bei den einzelnen Basen von der Stärke der Base und der Säure beeinflusst werden. Vereinigt sich der Stickstoff in indifferenten Substanzen überhaupt nicht mit SS., so ist er dreiwertig gesättigt. Der ungesättigte Zustand des Stickstoffs ist nun völlig dem ungesättigten Zustand des Kohlenstoffs zu vergleichen, und wirkt der Stickstoff bald mehr, bald weniger als reaktive Gruppe, je nachdem er in schwachen Basen mehr, oder in starken Basen und Salzen weniger ungesättigt ist. Es kommt ferner aber auch bei den Stickstoffverbb. darauf an, in welchem Verhältnis der Wasserstoff zu den ungesättigten Elementen steht. So sind *Ammoniak*, *Carbamid*, *Guanidin*, *Azobenzol* etc., obgleich ungesättigt, gegen Oxydationsmittel beständig, *Alphylamin*, *Hydroxylamin*, *Hydraxin* dagegen unbeständig, weil letztere, wie z. B. *Methylamin*,

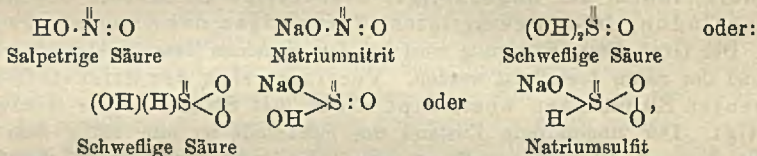


Wasserstoff in 3-Stellung zum ungesättigten N enthalten. In Übereinstimmung mit den Formelbildern hat sich α -*Äthylhydroxylamin*, $C_2H_5 \cdot O \cdot \overset{||}{N}H_2$, relativ beständig, β -*Äthylhydroxylamin*, $H \cdot O \cdot \overset{||}{N}H \cdot C_2H_5$, unbeständig gegen Oxydationsmittel erwiesen. Von schwachen Basen, wie *Hydroxylamin* und *Hydraxin*, können die Salze kaum vor der Oxydation geschützt werden, während z. B. die schwefelsauren Salze der stärker basischen, d. h. gesättigteren *Äthylaminbasen* k. $KMnO_4$ nicht reduzieren. — In aromatischen Verbb. wirkt das reaktive Aryl zusammen mit dem ungesättigten N auf die Zersetzlichkeit der Substanzen ein. *Anilin* wird hauptsächlich wegen des in ihm enthaltenen Phenyls so leicht oxydiert. Da die Salze der aromatischen Basen in wss. Lsg. größtenteils in freie Base und freie S. zerfallen, so läßt sich die Oxydierbarkeit der aromatischen Basen durch Zusatz von Mineralsäuren

kaum in der Weise verhindern, wie bei den aliphatischen Basen, höchstens durch konz. H_2SO_4 oder rauchende HCl . Anilinderivate mit $H \cdot C \cdot \overset{\parallel}{N}$ werden neben oder an dem N angegriffen, wie Ketone neben dem Carbonyl. *Anilinoessigsäure* zeigt in vieler Hinsicht die Eigenschaften einer β -Ketosäure, erleidet, wie diese, eine „Ketospaltung“ unter B. von CO_2 und Methylanilin, oder „Säurespaltung“ unter B. von Anilin u. Glykolsäure (?). Dagegen ist *Anilidodiessigsäure*, $C_6H_5 \cdot \overset{\parallel}{N}(CH_2 \cdot COOH)_2$, eine ungesättigte Verb., in ihrem Verhalten durchaus verschieden von der gesättigten Phenylglutarsäure, $C_6H_5 \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot COOH)_2$. Im *Phenylhydraxin*, $H_2 \overset{\parallel}{N} \cdot \overset{\parallel}{N}(H)(C_6H_5)$, ist der Wasserstoff des $\overset{\parallel}{NH}$ infolge der reaktiven Wirkung des NH_2 leichter durch Alkalimetalle ersetzbar, als im Anilin, ebenso in *Acylianiliden* durch den Einfluss des $C:O$. Besonders reaktionsfähig ist *Dimethylanilinoxid*, das die spezifische Kombination $H \cdot E \cdot E : E$ enthält. Die leichte Oxydierbarkeit von *Tropin*, *Tropinsäure* und *Glykokoll* durch alkal. $KMnO_4$ -Lsg. beruht auch darauf, daß diese Basen am N ungesättigt sind, und daß sie Wasserstoff in bestimmter Stellung zum N enthalten. Überhaupt wird allgemein die größere Reaktionsfähigkeit einer Verbindung, z. B. vom Kupferoxydul gegenüber dem Kupferoxyd, von Quecksilberoxydulsalz gegenüber dem Quecksilberoxydsalz, von schwefliger S. gegenüber H_2SO_4 , von Benzol gegenüber Hexahydrobenzol etc., durch ungesättigte Atome oder Atomgruppen charakterisiert und hängt wenig von dem Charakter einer Verb. als Säure oder Base, als Elektrolyt oder Nichtleiter der Elektrizität ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1637—42. 8/6. [6/5.])

ROTH.

D. Vorländer, *Oxydation der salpetrigen Säure und der Nitrosamine*. (Vgl. vorstehend. Ref.) Das Verhalten von *salpetriger* u. *schwefliger S.*, resp. ihrer Salze gegen Permanganat wird durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht:



d. h. HNO_2 , H_2SO_3 u. Alkalisulfit, das von W. hydrolytisch gespalten wird, werden, infolge ihres H in reaktiver Stellung, leicht oxydiert, *Natriumnitrit*, das in der Lsg.

als $NaNO_2$ enthalten ist, und ebenso *Äthylnitrit*, $C_2H_5O \cdot \overset{\parallel}{N} : O$, dagegen nicht. Mit zunehmender Masse des Alkalis nimmt die Oxydierbarkeit schwacher SS. u. Phenole ab, indem durch Vermehrung des Alkalis die Menge des Wasserstoffs in reaktiver Stellung infolge von Salzbildung $CH : C \cdot ONa$ vermindert wird. So verhält sich eine *Natriumsulfit*-Lsg.; so erklärt sich die Haltbarkeit von *Hydrosulfit*-Lsg. bei Ggw. von Alkali; und ebenso die bei Ggw. einer größeren Menge Alkali verzögerte Oxydation von *Indoxyl* und *Indigoweiß* durch den Luftsauerstoff. Auch *Nitrosamine* sind bei Ggw. von Alkalicarbonat beständig gegen $KMnO_4$. So kann *Nitrosomethylanilin* tagelang mit alkal. $KMnO_4$ -Lsg. unverändert digeriert werden, höchstens daß ein kleiner Teil davon zu Methylanilin verseift wird, ebenso kann *Nitrosophenylglycincarbonsäure* längere Zeit mit alkal. $KMnO_4$ -Lösung unverändert erwärmt werden. *Nitrosoalphyttoluidine* lassen sich so zu *Nitrosoalphyttoluidobenzoësäuren* oxydieren, so daß sich aus diesen Vers. ein einfaches Verf. ergibt, stickstoffhaltige Seitenketten gegen Oxydation zu schützen. Das ursprünglich basische *Methylaryllamin*, $Ar \cdot \overset{\parallel}{N}(H)(CH_3)$, verliert durch Einführung des $N:O$ im *Nitrosamin*, $Ar \cdot \overset{\parallel}{N}(O)(CH_3)$, das Additionsvermögen für SS., und der im Nitrosamin dreiwertig

gesättigte Aminstickstoff seine Reaktivität in bezug auf den Wasserstoff des Methyls. Durch SS. werden die Nitrosamine unter HNO_2 -Abspaltung verseift und in saurer Lsg. daher von KMnO_4 zerstört.

Oxydation von Nitrosomethyl-o-toluidin zu Nitrosomethylantranilsäure. Nach Vers. von R. von Schilling u. M. Schrödter. Eine Lsg. von 24 g Methyl-o-toluidin in 31 g konz. HCl , D. 1,19 und 70 ccm W. wird mit einer Lsg. von 14,5 g NaNO_2 in 40 ccm W. nitrosiert, und in die mit 46 g Krystallsoda versetzte Fl. unter fortwährendem Rühren und Erhitzen auf dem Wasserbade so lange KMnO_4 (ca. 120 g) zugefügt, bis das ölige Nitrosotoluidin fast völlig gelöst ist. Aus der vom MnO_2 abfiltrierten und event. eingeeengten Fl. fällt man durch Übersättigen mit verd. HCl in der Kälte die gebildete *Nitrosomethylantranilsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$, F. 126—127°, die zum Vergleich noch durch direkte Nitrosierung der salzsauren Lsg. der *Methylantranilsäure* (vgl. H. MEYER, Monatshefte f. Chemie 21. 930; C. 1901. I. 310) mittels NaNO_2 -Lsg. bereitet wurde. *Methylantranilsäure-äthylester*. B. Beim Sättigen einer Lsg. von 50 g Methylantranilsäure in 250 ccm 100%ig. A. mit HCl (Ausbeute ca. 52 g). F. 39°. Kp_{45} . 172—175°. — Oxydation von Nitrosoäthyltoluidin zu Nitrosoäthylantranilsäure. Äthyl-o-toluidin wurde, in analoger Weise, wie die entsprechende Methylverb., nitrosiert und oxydiert. Da noch nach 10—12 Tagen ein Teil des öligen Nitrosoprod. unverändert war, wurde die vom Öl getrennte und eingedampfte Lsg. mit k. verd. HCl gefällt. Die so gewonnene *Nitrosoäthylantranilsäure*, farblose abgeflachte Nadeln, F. 89—90° unter Zers., wurde noch mit der aus einer erkalteten Lsg. von 2 g Äthylantranilsäure in 3 ccm konz. HCl , D. 1,19 und 15 ccm W. mittels NaNO_2 gewonnenen S. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 90—91° unter Zers., identifiziert. *Äthylantranilsäuremethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. B. Aus 20 g roher Äthylantranilsäure und 60 g entwässertem Methylalkohol (Ausbeute 16 g). Angenehm riechendes Öl, Kp_{45} . 148—150°. — Dafs die Stellung der Methyle für den Verlauf der Oxydation ganz ohne Belang ist, ergab sich daraus, dafs auch das *Nitrosoäthyl-m-toluidin* die entsprechende *Nitrosoäthyl-m-amidobenzoësäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 133—135°, lieferte, die zum Vergleich noch mit der aus m-Amidobenzoësäure dargestellten *Säure* (vgl. GRIESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 1038) identifiziert wurde.

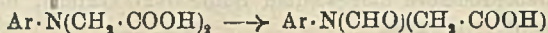
Oxydation von Nitroso-o-tolylglycin zu Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure. Bearbeitet mit R. von Schilling. 33 g frisch dargestelltes o-Tolylglycin werden, in 300 ccm 20%ig. H_2SO_4 und 300 ccm W. gel., unter Eiskühlung mit einer wss. Lsg. von 15 g NaNO_2 nitrosiert, das ölig abgeschiedene *Nitroso-o-tolylglycin* — dasselbe giebt beim Abdunsten der mit Natriumsulfat getrockneten äther. Lsg. im Exsikkator Krystalle, F. 44—45° — in Soda gelöst und in die auf 75—85° erwärmte Lsg. unter Rühren allmählich 80 g pulverisiertem KMnO_4 u. dann so viel 3—4%ig. KMnO_4 -Lsg. eingetragen, bis nach 10—12 Stunden die Oxydation beendet ist. Die vom MnO_2 abfiltrierte Lsg. wird alsdann unter Eiskühlung mit verd. HCl angesäuert und mit NaCl gesättigt. Die *Nitrosophenylglycincarbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$, farbloser, krystallinischer Nd., F. 120° unter Zers., erwies sich identisch mit der durch Nitrosierung von Phenylglycincarbonsäure erhältlichen S. Die alkal. Lsg. der Nitrososäure liefert direkt, ohne vorher ausgesalzen zu werden, beim Sättigen mit SO_2 die *Phenylglycincarbonsäure* (Ausbeute 24 g), die daher leicht auf diesem Wege, durch Oxydation des Nitroso-o-tolylglycins, dargestellt werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1642—46. 8/6. [6/5.] Halle. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

D. Vorländer und E. Mumme, *Oxydation von Arylamindiessigsäuren*. Darstellung der Anilindiessigsäure. Man erwärmt eine Lsg. von 42 g Chloroessigsäure u. 115 g Krystallsoda in 150 ccm W. mit 45 g Phenylglycin bis zur Lsg. des Glycins, kocht 2, resp. 3—4 Stunden im sd. Wasserbade und übersättigt die er-

kaltete Fl. mit ca. 25 ccm konz. HCl, D. 1,19. Die sich abscheidende *Anilindieessigsäure*, ca. 45 g, wird aus W. und wenig A. umkrystallisiert. Im Gegensatz zur *Anilindieessig-o-carbonsäure* (vergl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3182; C. 1901. I. 28) giebt sie, u. ebenso die *o-Toluidindieessigsäure*, in alkoh. Lsg. mit FeCl₃ eine rotbraune Färbung, bezw. einen braunen Nd., und läßt sich glatt als zwei-basische S. titrieren. Beim Einleiten von HCl in die wasserfreie Lsg. von 5 g S. in 40 ccm Aceton entsteht das Hydrochlorid der Anilindieessigsäure, C₁₀H₁₁O₄N·HCl (Ausbeute 4 g), das nach dem Waschen mit Aceton und Ä. luftbeständig ist, mit W. aber in seine Komponenten zerfällt. — Oxydation der Anilindieessigsäure. Man trägt in die mit Na₂CO₃ neutralisierte wss. Lsg. von 20 g Dieessigsäure portionenweise pulverisiertes KMnO₄ ein. Erst nach Zusatz der 3—3½-fachen, für 1 Mol.-Gew. O berechneten Menge KMnO₄ ist die Oxydation beendet, während der ein chinon-artiger Geruch auftritt. Man übersättigt mit Essigsäure, fällt mit CaCl₂ die entstandene Oxalsäure, wäscht das abfiltrierte MnO₂ mit h. W. aus und dampft die neutralisierte Lsg. auf dem Wasserbade ein. Man übersättigt mit konz. HCl — stürmische CO₂-Entw. — und entzieht der sauren Fl. mittels Ä. eine ölige, bald erstarrende S., (0,5—1 g), die sich als *Formylphenylglycin*, C₉H₉O₃N, F. 125° (vgl. PAAL u. OTTEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2592) erwies. — Die Oxydation der *o-Toluidindieessigsäure* ergab in analoger Weise das *Formyl-o-tolylglycin*, C₁₀H₁₁O₃N, aus h. W. strahlenförmig angeordnete zugespitzte Säulen, F. 113—114°.

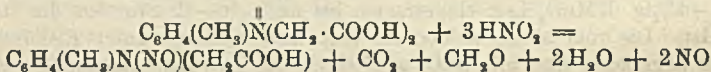
Darstellung der Formylglycine. Nach Verss. von A. T. de Moulpied. Man erhitzt die Arylglycine mit der Hälfte ihres Gewichts wasserfreier Ameisensäure etwa 5 Stunden im Salzbad, gießt die Mischung in W. und wäscht mit verd. HCl (Ausbeute 60—70% der Theorie). Die so gewonnenen *Formylglycine*, F. 125°, bezw. 115°, sind identisch mit den beschriebenen *Formylphenyl-*, resp. *Formyl-o-tolylglycinen*; sie sind beständig gegen k. alkal. KMnO₄-Lsg. und geben beim Schmelzen mit Ätzkali eine geringe Menge Indigo.

Aus den Unterss. folgt, daß Arylamindieessigsäuren durch k. alkal. KMnO₄ zum größten Teil zerstört, in geringen Mengen aber gemäß dem Schema:



in Formylarylglycine verwandelt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1647—49. 8/6. [6/5.] Halle. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

D. Vorländer und R. von Schilling, *Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Toluidindieessigsäure*. Während *Anilindieessigsäure* (vergl. E. MUMME, Inaug.-Diss. Halle 1901) mit HNO₂ *p-Nitrosoanilindieessigsäure* liefert, wird *o-Toluidindieessigsäure* durch HNO₂ gemäß der Gleichung:



in *Nitroso-o-tolylglycin*, CO₂ und *Formaldehyd* zers. Formaldehyd ist auch bei der Oxydation und auch bei der Nitrosierung von Dimethylanilin, sowie auch bei der Einw. von HNO₂ auf Dimethyl-o-toluidin in kleiner Menge beobachtet worden. In den Arylaminessigsäuren, Anilindieessigsäure, o-Toluidindieessigsäure, Äthyl-o-tolylglycin ist die Zersetzbarkeit der Gruppe N·CH₂·CO durch die vereinte Wirkung des ungesättigten Stickstoffs und des Carbonyls so gesteigert, daß die Abspaltung des Aldehyds zur Hauptrk. werden kann.

Experimenteller Teil. Man läßt eine Lsg. von 11,2 g Toluidindieessigsäure, 12 g NaNO₂ u. 20 g Krystallsoda in 150 ccm W. unter Eiskühlung in eine Mischung von 35 g konz. HCl, D. 1,19, und 150 ccm W. eintropfen, sättigt nach beendeter Rk.

u. nach halbstündigem Stehen mit Kochsalz u. trennt vom abgeschiedenen Nitrosotolyglycin. Letzteres wurde in der früher (s. oben, S. 104) angegebenen Weise zu seiner Identifizierung in die *Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure* übergeführt. Die wss. Fl. enthielt keine Oxalsäure und keine Glyoxylsäure. Die Prüfung auf letztere S. geschah in der Weise, dafs die mit Natriumacetat versetzte Lsg. mit überschüssigem essigsäuren Phenylhydrazin behandelt wurde, ohne dafs sich aus dem entstandenen Nd. mit Soda Phenylhydrazoglyoxylsäure ausziehen liefs. Der *Formaldehyd* wurde in der mit Soda fast neutralisierten Fl. durch Vermischen mit Dimethylhydroresorcinlsg. als Methylendisdimethylhydroresorcin (vgl. VORLÄNDER und KALKOW, LIEBIG's Ann. 309. 370; C. 1900. I. 129) nachgewiesen. — Dafs auch nicht intermediär Glyoxylsäure entstanden und daraus erst Formaldehyd, folgert Vf. aus folgendem Vers.: Eine Lsg. von 1,5 g glyoxylsäurem Barium in 15 ccm verd. HCl, D. 1,075, und 5 ccm W. wurde unter Eiskühlung mit 0,7 g NaNO₂ in 10 ccm W. vermischt, und, nachdem nach halbstündigem Stehen beim Durchleiten von Luft durch die Lsg. aus KJ kein Jod mehr ausgeschieden wurde, eine wss. alkoh. Dimethylhydroresorcinlsg. hinzugefügt. Der sich bald abscheidende Nd. erwies sich als die *Glyoxylsäureverbindung des Dimethylhydroresorcins*, (C₈H₁₁O₂)₂CH·COOH, aus W. und A. Krystalle, F. 210–212° unter Wasserverlust und nach dem Wiedererstarren bei 230° sich verflüssigend. FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. braun. Vf. empfehlen diese Verb. zum Nachweis von Glyoxylsäure neben der neuerdings von DOEBNER u. GÄRTNER (LIEBIG's Ann. 315. 8; C. 1901. I. 683) angegebenen Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1649–51. 8/6. [6/5.] Halle. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH.

D. Vorländer und M. Schrödter, Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Nitroso-o-tolyglycin. Versetzt man die Lsg. des aus 55 g o-Tolyglycin dargestellten Nitrosotolyglycins in 200 g entwässertem Ä. mit 200 g mit HCl gesättigtem 100%ig. A., so scheidet sich bei 1–2-tägigem Stehen in der Kälte eine gelbrote Krystallmasse aus, die mit Ä. gewaschen u. im Exsikkator über Natronkalk getrocknet wurde. Die durch Auflösen in A. und durch Wiederausfällen mit Ä. möglichst gereinigte M. erwies sich als das *Hydrochlorid des Monochlortoluylendiamins*, C₇H₉N₂Cl·2HCl, farblose, in W. ll. Krystalle. Dieses Salz entsteht auch beim Sättigen einer Ä.- oder Eg.-Lsg. des Nitrosotolyglycins mittels HCl, während aus einer Lsg. in Acetanhydrid nur chlorwasserstoffsäures Tolyglycin ausfällt. Auf Zusatz von verd. H₂SO₄ zu der wss. Lsg. des Hydrochlorids bildet sich beim Stehen das *Monochlortoluylendiaminsulfat*, C₇H₉N₂Cl·H₂SO₄, kleine, weisse Krystalle, wl. in k. W., während die freie Base selbst C₇H₉N₂Cl aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats mittels Sodalsg. oder NH₃ gefällt wird. Weisse Krystallschuppen, die beim Aufbewahren sich violett färben und durch Umkrystallisieren aus wenig w. A. und Tierkohle, und sodann noch aus h. W. gereinigt werden; F. 146°. Die alkoh. oder wss. Lsg. der Base reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, wird von Oxydationsmitteln, FeCl₃, Chlorwasser, Chlorsäure etc., grün gefärbt; giebt in salzsaurer Lsg. mit H₂S u. FeCl₃ die LAUTH'sche Rk. Bei der Dest. von 10 g roher Base mit 200 ccm verd. H₂SO₄, D. 1,15, 55 g Kaliumdichromat und 400 ccm W. fand sich im Destillat ein *Monochlortoluchinon*, aus h. W. orangefelbe Nadeln, F. 102°, ll. in A. u. Ä., mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Einleiten von SO₂ in eine auf dem Wasserbade erhitzte Suspension von 2 g des Chinons in 200 ccm W. schied sich aus der Lsg. beim Erkalten ein *Monochlortoluyhydrochinon*, C₇H₇O₂Cl, weisse Nadeln, F. 175°, ab. Chinon und Hydrochinon sind wahrscheinlich identisch mit den von SCHÜTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2285) aus Toluchinon durch HCl erhaltenen Prodd. — *Diäcetylchlortoluylendiamin*, C₁₁H₁₃O₂N₂Cl. B. Bei kurzem Erhitzen von 3 g Monochlortoluylendiamin und 18 g Acetanhydrid im Wasserbade. Aus sd. A. feine, weisse Nadeln, F. über 300°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1651–53. 8/6. [6/5.] Halle. Chem. Univ.-Lab.)

ROTH.

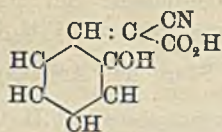
L. Pesci, *Konstitution der Organoquecksilberverbindungen der Benzoesäure*. Das Quecksilber nimmt in diesen Verbb. nicht, wie Vf. früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 9. I. 255; C. 1900. I. 1097) behauptet, die para-, sondern die ortho-Stellung ein. Denn kocht man eine Lsg. von 42 g Natriumphtalat in 200 ccm W. mit einer Lsg. von 64 g Quecksilberacetat in 250 ccm W. unter Zusatz von wenig Essigsäure, so bildet sich unter CO_2 -Entw. eben dasselbe *Oxymerkurobenzoesäureanhydrid*, das Vf. früher (l. c.) aus Quecksilberacetat und Benzoesäure erhalten hatte. (Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 362—63. 5/5.) ROTH.

L. Pesci, *o-Merkurodibenzoësäure*. Fügt man zu einer konz. Lsg. von o-oxymerkurobenzoësäurem Natrium (vgl. vorstehend. Ref.) die berechnete Menge Schwefelnatrium, so bildet sich das Natriumsalz der *o-Sulfomerkurobenzoësäure*, $\text{S}(\text{HgC}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{Na})_2$, aus A. dünne Nadeln. Mittels Essigsäure erhält man aus der wss. Lsg. dieses Salzes die freie Sulfomerkurobenzoësäure als leicht zersetzliche gelatinöse M., während bei längerem Kochen der wss. Lsg. am Rückfluskkühler unter HgS-Abscheidung das Natriumsalz der *o-Merkurodibenzoësäure* entsteht, das nach dem Abfiltrieren durch vorsichtiges Eintragen in eine CaCl_2 -Lsg. in das entsprechende Calciumsalz $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2]_2\text{Ca}$, weiße Krystalle, unl. in W. und in A., übergeführt wurde. Das in W. eingeweichte Calciumsalz zers. man mittels w. Na_2CO_3 , filtriert und fällt im Filtrat mittels Essigsäure die freie o-Merkurodibenzoësäure, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$, aus sd. A. glänzende Nadeln, unl. in W., die sich beim Erwärmen zers., ohne zu schmelzen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 413. 19/5.) ROTH.

A. Verneuil, *Über die sekundären Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle*. Die aus dem Reaktionsprod. der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Holzkohle auf bekannte Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences 118. 195; C. 94. I. 467) isolierte, rohe, gelb gefärbte *Benzolpentacarbonsäure* phosphoresziert, sie verliert diese Eigenschaft jedoch, wenn sie durch Überführung in das Pb-Salz gereinigt und farblos geworden ist. Die Phosphoreszenz ist also an die Ggw. einer fremden Substanz in der rohen S. geknüpft, über deren Natur bisher kein Aufschluss zu erlangen war. — Die reine S., die nach den von WYROUBOFF ausgeführten Messungen dem orthorhombischen System angehört, krystallisiert nicht mit 6, sondern mit 5 Mol. Krystallwasser. — Aus den amorphen Barytndd., die nach der Abscheidung der krystallinischen, die Benzolpentacarbonsäure enthaltenden Fraktionen ausfallen, konnte Vf. die *Pyromellithsäure*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolieren, deren Reinigung gleichfalls durch Überführung in das Pb-Salz erfolgte. Die S. gehört nach den Unterss. von WYROUBOFF dem triklinen System an. — Die verwendete Kohle enthielt, bei 130° getrocknet, 87,62% C, 2,55% H, 8,38% O und 1,34% Asche. Der Überschuss von 1,51% H gegenüber dem Verhältnis $\text{H}_2:\text{O}$ genügt, um die B. der Benzolcarbonsäuren zu erklären. Lässt man die gleiche H_2SO_4 auf eine bei heller Rotglut gewonnene Kohle einwirken, so entstehen die oben erwähnten SS. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1340—43. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

Edmond Fiquet, *Synthese und Eigenschaften der Phenolnitrile*. Wie Vf. früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 7. 402; C. 92. II. 323) gezeigt hat, vereinigen sich Aldehyde mit Cyanessigsäure zu ungesättigten Nitrilen. In der vorliegenden Arbeit berichtet er über seine Verss. über eine analoge Kondensation der *Oxyaldehyde* mit Cyanessigsäure. In diesem Falle wird der Aldehyd zur Kondensation besser mit gleichen Teilen Eg. verd. und das Reaktionsgemisch 1—2 Stdn. am Rückfluskkühler erhitzt. Das krystallinische Kondensationsprod. scheidet sich zum grössten Teil aus u. giebt beim Erhitzen unter Abspalten von CO_2 das betreffende Nitril. Dargestellt wurden: *m-Oxycyanzimmtsäurenitril*, F. 148° , und *p-Oxycyanzimmtsäurenitril*, Fl.

zers. bei der Destillation. — Salicylaldehyd giebt, in ähnlicher Weise mit Cyanessigsäure behandelt, kein ungesättigtes Nitril. Es bildet sich aus dem primär entstehenden Kondensationsprod. von dernebenstehenden Formel infolge der Abspaltung von H₂O zwischen der OH- u. COOH-Gruppe ein cumarinartiges Prod. Wird dagegen der Ester oder das Na-Salz der Cyanessigsäure zur Kondensation angewandt, so kann dieses innere Anhydrid nicht entstehen, u. das normale Kondensationsprod., bezw. das ungesättigte Nitril wird erhalten.



Die Unters. über die *physiologischen Wirkungen der Phenolnitrile* ergab folgende Resultate. Während die gewöhnlichen Nitrile im allgemeinen giftig sind, und auch die Phenolgruppe die Giftigkeit der Stammsubstanz erhöht, bewirkt die Einführung der Phenolgruppe in ein Nitril, daß die Giftigkeit des Nitrils aufgehoben wird. — Aus dem Verhalten der sog. Pepsinpeptone folgt Vf., daß sie beträchtliche Mengen eines Phenolnitrils enthalten müsse. Die Peptone sind ungiftig. Werden dieselben aber mit KMnO₄ oder MnO₂ und H₂SO₄ erhitzt, so bilden sich stark giftige Spaltungsprodd. Vf. nimmt an, daß in den Peptonen die verschiedenen Molekulargruppen im gewissen physiologischen Gleichgewichtszustande sich befinden. Wird derselbe durch einen Oxydationsvorgang oder durch Mikroben zerstört, so entstehen Toxine. Treffen diese Toxine im Stoffwechsel mit Phenolen zusammen, so verbinden sich beide Prodd. unter B. von ungiftigen Verb. Es ergibt sich daraus, daß die Einführung von Phenolen in den Organismus nicht nur die Entw. von Mikroorganismen hemmt, sondern auch durch die B. nicht giftiger Verb. die Wirkung der Sekretionsprodd. derselben aufhebt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 591—98. 5/6.) HESSE.

W. H. Perkin jun. u. J. F. Thorpe, *Die synthetische Bildung von Brückenringen*. I. Teil. *Einige Derivate des Bicyklopentans*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; s. C. 1901. I. 1287.) Das Anhydrid der Dimethylglutarsäure erhält man aus letzterer am besten durch Kochen mit Acetanhydrid, Abdestillieren der Essigsäure und des Acetanhydrids unter gewöhnlichem Druck und Fraktionierung des Rückstandes unter 30 mm Druck, wobei das Anhydrid bei 180—190° übergeht. Man reinigt es durch Schütteln mit trockenem Äther, welcher alle Verunreinigungen aufnimmt. Läßt man auf Dimethylglutarsäureanhydrid PBr₅ und Br wirken bei Wasserbadtemperatur, bis die Mischung farblos ist, löst das Reaktionsprod. in absol. A. und fällt mit W., so erhält man *α-α-Dibromdimethylglutarsäureäthylester*, C₁₁H₁₈O₄Br₂ = COOC₂H₅·CHBr·C(CH₃)₂·CHBr·COOC₂H₅, eine farblose Fl. vom Kp₃₀. 194°. Zugleich entsteht *α-α-Dibrom-β-β-dimethylglutarsäureäthylester*, C₉H₁₄O₄Br₂, ein dickes Öl, welches nicht unzersetzt destilliert. — *Lakton der α-α-Dihydroxy-β-β-dimethylglutarsäure* schm. bei 140—142°. Silbersalz, C₇H₁₀O₆Ag, weißes, krystallinisches Pulver, wl. in W. Calciumsalz unl. in W., daher brauchbar zur Isolierung des Laktons. *α-α-Dihydroxydimethylglutarsäure*, C₇H₁₂O₆, Nadeln aus Chlf. Das Silbersalz, COOAg·CO·C(CH₃)₂·CH₂·COOAg, leitet sich ab von der Ketoform der S. und bildet ein weißes Pulver, welches beim Erhitzen explodiert. Calciumsalz, C₇H₁₀O₆Ca, krystallisiert nach Zufügung von CaCl₂ zu der alkal. Lösung des Ammoniumsalzes in Nadeln. Die S. giebt mit Toluylendiamin ein *Kondensationsprod.*, C₁₄H₁₆O₃N₂ =
$$\begin{array}{c}
 \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CO} - \text{NH}
 \end{array}$$
, welches aus W. leicht

krystallisiert. — Das früher schon dargestellte Lakton des *α-Hydroxy-β-β-dimethylglutarsäure* krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, welches es im Vakuum über H₂SO₄ verliert. Die krystallwasserhaltige Verb. schm. unbestimmt zwischen 50—80°.

Erhitzt man gleiche Mengen von *α-α-Dibrom-β-β-dimethylglutarsäureäthylester* und KOH in alkoholischer Lösung, so entsteht *Athoxycaronsäure*, C₉H₁₄O₆ =

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$, lange Nadeln aus Bzl. oder W. vom F. 138°. Ll. in

W., A., wl. in PAe. Silbersalz, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Ag}_2$, amorph. Calciumsalz fällt aus der Lsg. des Ammoniumsalzes durch CaCl_2 . — *Äthoxycaronsäureanhydrid*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 =$

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \\ \diagdown \text{CH} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{O}$, entsteht beim Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid.

Farbloses Öl vom Kp_{80} . 160—165°. — *Äthoxycaronsäureäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5 =$

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, entsteht durch Einw. von Na-Äthylat auf α - α -Dibrom-

dimethylglutarsäureäthylester. Er bildet ein Öl vom Kp_{95} . 160°. Es war zu erwarten,

dafs sich bei der Rk. zunächst ein ungesättigter Ester, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, bilden

würde. Dieser reagiert aber sofort mit dem anwesenden A. unter B. des Caronsäure-

esters. — *Methoxycaronsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$, entsteht

analog der Äthylverb. und bildet aus verd. HCl Prismen vom F. 148°. Bei der

Dest. geht sie über in ihr Anhydrid, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$, eine farblose Fl. vom Kp_{93} . 169°.

Äthoxy-, sowohl wie Methoxycaronsäure gehen beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf

100° unter CO-Entw. in α - α -Dimethylbernsteinsäure über. Dasselbe bewirkt Erhitzen

mit konz. HBr. In der Kälte dagegen wirkt HBr ein unter B. einer unbeständigen

Säure, wahrscheinlich α - α -Dibromdimethylglutarsäure.

Läfst man auf Dicarboxydimethyltrimethylenmalonsäureäthylester Brom wirken,

so entsteht *Dicarboxydimethyltrimethylenbrommalonsäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{Br} =$

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CBr}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, ein braunes Öl. Dieser Ester geht beim

Erhitzen mit alkoh. KOH über in *Anhydrodimethyltetramethylenricarbonsäure*,

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot (\text{COOH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{O}$, Krystalle vom F. 207—210°, wl.

in Ä., ll. in W. Beim Kochen mit W. bildet sie eine all. S., welche noch nicht in

analysenreinem Zustand isoliert werden konnte. — *Dimethyläthyläthoxyketopenta-*

methylendicarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Silbersalz, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Ag}_2$, weißes krystallinisches

Pulver. Die S. zers. sich beim Erhitzen und liefert ein farbloses Öl vom Kp. 270

bis 275°, welches noch nicht näher untersucht werden konnte. — *Lakton der cis-*

Dimethyläthylhydroxybutantricarbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus HCl

ohne Krystallwasser. Die S. zers. sich bei 144° (Prismen aus W.), resp. 153° (Nadeln aus

HCl). Silbersalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Ag}_2$. Bariumsalz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7)_2\text{Ba}_2$. Die S. bildet beim Erhitzen

mit Acetylchlorid ein *Anhydrid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$.

— *Lakton der β -Hydroxydimethylbutandicarbonsäure*. Calciumsalz, $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ca} +$

$4\text{H}_2\text{O}$, verliert sein Krystallwasser nicht bei 100°.

Gemeinsam mit C. Walker haben Vf. ferner die gelbe Na-Verb. des Dimethyl-

ketobicyklopentantricarbonsäureäthylesters u. die aus dieser erhaltenen SS. untersucht.

Fügt man zu dem Gemisch von Malonsäureäthylester (2 Mol.) mit Na (4 Atome)

in alkoh. Lsg. Dibromdimethylglutarsäureäthylester (1 Mol.) hinzu, erhitzt 12 Stunden,

destilliert den A. ab und verd. mit W., so fällt die *Natriumverb.* des *Dimethylketo-*

bicyklopentantricarbonsäureäthylesters aus. Sie besitzt die Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{Na} =$

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$, und krystallisiert aus A. in gelben Platten.

Dieselbe Verb. entsteht auch aus Na-Äthylat u. Dicarboxydimethyltrimethylenmalon-

säureäthylester. Behandelt man die gelbe Na-Verb. in der Kälte mit dem gleichen Gewicht KOH in methylalkoh. Lsg., so erhält man das Dikaliumsalz des *Dimethylketodicyklopentandicarbonensäureäthylesters*. Letzterer wird durch Ansäuern der Lsg.

des Salzes frei. Er besitzt die Zus. $C_{14}H_{18}O_7 = (CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup C(COOC_2H_5)CH \cdot COOC_2H_5 \\ \diagdown C(COOH) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown CO \end{matrix}$

und kristallisiert und verd. A. in langen Prismen vom F. 75°. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ purpurrot. — Die Verb. verliert beim Erhitzen unter 30 mm Druck CO_2 u. geht über in den *Dimethylketodicyklopentandicarbonensäureäthylester*, $C_{12}H_{16}O_5 =$

$(CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup C(COOC_2H_5) \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ \diagdown CH \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown CO \end{matrix}$, ein dickes Öl vom Kp_{30} . 210°. Bei der Spaltung

mit alkoh. KOH-Lsg. erhält man daraus die entsprechende β -*Dimethylketodicyklopentandicarbonensäure*, $C_9H_{10}O_5$, lange Nadeln aus HCl vom F. 180°. Ihre wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. Silbersalz, $C_9H_8O_5Ag_2$, weisse, amorphe Masse. Anhydrid, $C_9H_8O_8$, glänzende Nadeln vom F. 152°. Erhitzt man die Säure in wss. Lsg. 6 Stunden, so geht sie über in *Dimethylketodicyklopentancarbonensäure*.

Erhitzt man die gelbe Na-Verb. des *Dimethylketobicyklopentatricarbonensäureäthylesters* mit alkoh. KOH, so erhält man ein Gemisch der A- und B-*Dimethylketodicyklopentandicarbonensäuren*, welche durch Lösen in W. und Hinzufügen von konz. HCl getrennt werden können. A-*Dimethylketodicyklopentandicarbonensäure*, $C_9H_{10}O_5 =$

$(CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup C(COOH) \cdot CH \cdot COOH \\ \diagdown CH \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown O \end{matrix}$, kristallisiert aus verd. HCl in Prismen vom F. 153

bis 155°, welche sich bei 165° zers. Mit $FeCl_3$ giebt sie eine blauviolette Färbung.

Dimethylketodicyklopentancarbonensäure, $C_8H_{10}O_5 = (CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup C(COOH) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown CO \end{matrix}$, ent-

steht aus der gelben Na-Verb. beim Kochen mit eines 25%ig. H_2SO_4 -Lsg. Nadeln aus W., F. 180°. Vorsichtig erhitzt, sublimiert sie in langen Nadeln. Die S. löst sich in h. Bzl., die wss. Lsg. färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Silbersalz, $C_8H_8O_5Ag$, lange Nadeln aus W. Semicarbazon, $C_7H_{10}O_5 \cdot C : N_2H \cdot CO \cdot NH_2$, lange Nadeln aus verd. Essigsäure, welche sich bei 255° zers. Hydrazon, $C_7H_{10}O_5 \cdot C : N_2H \cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln aus Essigsäure, zers. sich bei 217°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Na_2CO_3 -Lsg. bei 80–90° liefert die Ketosäure ein Gemisch von α - α -Dihydroxy- β - β -dimethylglutarsäure und α - α -Dimethylbernsteinsäure. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam in CO_2 -Atmosphäre entsteht *Dimethylketopentamethylen-carbonsäure*, $C_8H_{12}O_5 =$

$(CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup CH \cdot (COOH) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown CO \end{matrix}$. Prismen aus Wasser vom F. 103°. Oxim, $C_7H_{12}O_5 \cdot$

$O : N \cdot OH$, Krystalle aus Ä. vom F. 188–190° unter Zers. Semicarbazon, $C_7H_{12}O_5 \cdot C : N_2H \cdot CO \cdot NH_2$, Nadeln aus W., welche sich bei 215° zers. Durch konz. HNO_3 wird die Säure zu α - α -Dimethylbernsteinsäure, durch verd. HNO_3 zu β - β -Dimethylglutarsäure oxydiert.

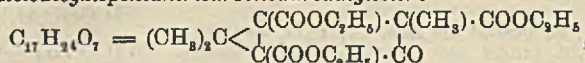
Durch energischere Reduktion der *Dimethylketodicyklopentancarbonensäure* mittels viel Na-Amalgam erhält man *Dimethylhydroxypentamethylen-carbonsäure*, $C_8H_{14}O_5 =$

$(CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup CH(COOH)CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown CH \cdot OH \end{matrix}$, kleine Nadeln aus Bzl. vom F. 115°, sl. in W., l. in

h. Bzl. Konz. H_2SO_4 wirkt auf die S. unter SO_2 -Entw. und B. eines olivgrünen amorphen Pulvers, das an der Luft gelb wird, über 300° schm. und sich in Na_2CO_3 mit rötlichbrauner, in Eg. mit indigoblauer Farbe löst. Neben der *Dimethylhydroxypentamethylen-carbonsäure* entsteht bei der obigen Rk. noch eine *Verbindung* $C_{16}H_{22}O_5$ vom F. 205° unter teilweiser Sublimation. Diese Substanz ist wahrscheinlich durch Kondensation von 2 Mol. der *Dimethylketopentamethylen-carbonsäure* entstanden und

besitzt die Konstitution: $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{---} \text{CO} \end{array} \\ \text{CH}_2 \text{---} \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Trimethylketodicyklopentantricarbonsäureäthylester:



entsteht durch Einw. von Methyljodid auf die oft erwähnte gelbe Na-Verb. in äthylalkoh. Lsg. Farbloses Öl vom $K_{p_{20}}$ 219°. Der Ester liefert beim Stehen mit alkoh.

KOH-Lsg. das Kaliumsalz $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{COOK}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOK} \\ \text{---} \text{C}(\text{COOK}) \cdot \text{CO} \end{array}$, dieses aber zers. sich

beim Ansäuern unter B. der *Trimethylketodicyklopentandicarbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} \\ \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \end{array}$, glänzende Platten vom F. 146°. Aus Benzol

krystallisiert sie mit Krystallbenzol in Platten vom F. 70–80°. Silbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ag}_2$. Beim Erhitzen auf 180° geht die Dicarbonsäure über in die *Trimethylketodicyklo-*

pentancarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \end{array}$, Platten aus W. vom

F. 134°. Semicarbazon, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, sandiges Pulver vom F. 230° unter Zersetzung.

Läßt man auf Trimethylketodicyklopentantricarbonsäureäthylester alkoh. KOH-Lsg. in der Hitze einwirken, so entsteht das *Lakton* der *trans-Trimethylhydroxybutantricarbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$, farblose Prismen aus W. vom F. 237° unter Zers. Die S. ist wl. in den meisten Lösungsmitteln, außer Aceton. Silbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Ag}_2$, weiße Platten aus Wasser. Bariumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_7)_2\text{Ba}_2$. Anhydrid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6 =$

$\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{O} \\ \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \\ \text{---} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array} \end{array}$. F. 94–96°. Einw. von PCl_5 führt die Tricarbonsäure über in *Trimethylchlorbutantricarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl} = \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CCl}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, ein zersetzliches Öl, welches durch Dest. nicht gereinigt werden konnte. Destilliert man das Lakton der *trans-Säure* unter 30 mm Druck, so entsteht das *Lakton* der *cis-Trimethylhydroxybutantricarbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6 =$

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \quad \text{COOH} \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$, mikroskopische Nadeln

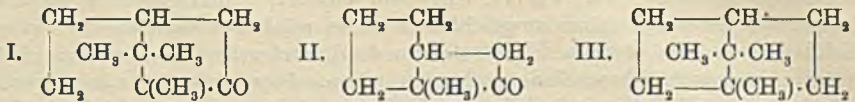
vom F. 181°, welche sich bei 200° zers. Anhydrid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$, glänzende Platten aus Bzl. vom F. 131°. Bei Behandlung mit PCl_5 liefert die *cis-Laktensäure* ein sehr zersetzliches Öl, wahrscheinlich Trimethylchlorbutantricarbonsäureäthylester.

Vf. geben einige Tabellen, in denen sie den Zusammenhang der beschriebenen Verb. übersichtlich darstellen. (J. Chem. Soc. London 79. 729–91. 3/6. Manchester. The Owens College.)

FÄHRENHORST.

Ossian Aschan, *Über die Konstitution des Camphers. Eine stereochemische Studie.* Die aus den Unters. von KÖNIGS u. BREDT sich ergebende Lagerung von neun der ursprünglichen zehn C-Atome des Camphers resp. der daraus in einfacher Weise abgeleiteten Camphersäure ist zur endgültigen Feststellung der Konstitution des Camphers selbst nicht genügend gewesen. Es sind seitdem nicht weniger als vier Formeln aufgestellt worden, nämlich die von BREDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 3049), von TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1086) von PERKIN jun. (J. Chem. Soc. London 73. 819) u. die von PERKIN-BOUVEAULT (C. 97. II. 856). Zieht man in Betracht, daß die Formel von TIEMANN die B. der Camphoronsäure nicht berücksichtigt, und daß die erste Formel von PERKIN jun. vielen anderen wichtigen Umwandlungen innerhalb der Camphergruppe nicht Rechnung trägt und von ihrem

Urheber selbst nicht mehr als zutreffend angesehen wird, so bleiben nur die jetzt zwar meist benutzte, aber keineswegs als bewiesen anzusehende Formel von BREDT (I.) und die von PERKIN-BOUVEAULT (II.) diskutierbar.



Vf. hat die Frage nach der Konstitution des Camphers auf stereochemischem Wege zu lösen gesucht, und es ist ihm gelungen, eine Entscheidung, und zwar zu gunsten der BREDT'schen Formel herbeizuführen. Ein großer Teil seiner Ausführungen, besonders über die Camphersäuren, ist bereits unter dem Titel: „Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe“, an anderem Orte (Acta Soc. Scient. Fenn. T. 21. Nr. 5; C. 95. II. 967) veröffentlicht worden.

I. Zur Stereochemie der Ringsysteme. Dieser Abschnitt der Arbeit behandelt Erfahrungen bezüglich der sterischen Verhältnisse bei einfachen und mehrfachen Ringsystemen, die sich dem Vf. im Laufe seiner Unters. ergeben haben. Unter Benutzung der gewöhnlichen Vorstellungen über die räumlichen Verhältnisse bei organ. Molekülen hat Vf. früher folgenden allgemeinen Satz aufgestellt: „Unter der Voraussetzung, daß die Ringatome in einer Ebene liegen, weisen die monocyclischen Gebilde, falls ihre Moleküle unsymmetrisch gebaut und die asymmetrischen Atome Teile des ringförmigen Kernes sind, diejenige Anzahl optisch aktiver Formen auf, welche nach der Theorie von LE BEL-VAN'T HOFF zu erwarten sind“. Wenn nicht sämtliche asymmetrischen Systeme Teile des Ringes sind, so tritt zuweilen eine ungewöhnliche Anzahl von Isomeren auf; ein derartiger interessanter Fall von „optischer Doppelisomerie“, in welchem vier verschiedene isomere Formen möglich sind, wird eingehend diskutiert.

Noch verwickelter sind die Verhältnisse in den doppelten, resp. dreifachen Ringsystemen. Überträgt man die Annahme v. BAEYER's, wonach die Polymethylenverb. ihre Ringatome in planer Anordnung enthalten, weil dabei im allgemeinen die kleinsten intramolekularen Spannungen eintreten, auch auf Körper mit zwei Ringsystemen, so erscheint es als sehr plausibel, daß ein Körper, worin zwei C-Atome gleichzeitig zweien oder mehreren ungleichen Ringsystemen angehören, keine Symmetrieebene in seinem Molekül hat u. in nur zwei isomeren, u. zwar optisch aktiven Modifikationen auftritt. Dieser Satz beansprucht keine absolute Gültigkeit, aber die Erwägungen, die zu ihm geführt haben, besitzen insofern Interesse, als man auch im Campher zwei miteinander verknüpfte Ringsysteme annehmen muß; er tritt, wie bekannt, in zwei optisch aktiven Modifikationen auf, die nur schwer inaktiviert resp. ineinander übergeführt werden können. Die sterische Natur des Campher-moleküls ist aber für alle diejenigen Campher-derivate bestimmend, welche, wie die Borneole, die Chlor-, Brom- u. Nitrocampher, die beiden Ringsysteme noch enthalten; daß bei der Reduktion der beiden aktiven Campher je zwei, d. h. also vier Borneole, oder bei der Bromierung des d-Camphers zwei Bromcampher entstehen, von denen die β -Form leicht in die α -Form übergeht, dient nur zur Bestätigung dieser Anschauung.

II. Die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Campher. Die Bestimmung der Anzahl asymmetrischer Systeme im Campher läßt sich am leichtesten durch das Studium der Camphersäuren erreichen; da die beim Übergang des Camphers in Camphersäure beteiligten beiden Gruppen CH_2 und CO keine

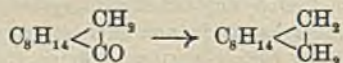


Asymmetrie einschließen, so läßt sich aus dem stereochemischen Verhalten der

Camphersäure auf die Zahl der asymmetrischen C-Atome im Campher selbst schließen. Über die wirklich existierenden, stereomeren Camphersäuren hat Vf. bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2001; C. 94. II. 376; Acta etc. 47 ff.; C. 95. II. 969) ausführlich berichtet. Da, wie Vf. eingehend erörtert, Strukturisomerie zwischen Campher- u. Isocamphersäure ausgeschlossen ist, so würde aus der Zahl der aktiven Modifikationen ohne weiteres folgen, daß in der Camphersäure zwei asymmetrische Systeme in gewöhnlichem Sinne vorhanden wären. Diese könnten nun entweder teilweise oder vollständig außerhalb des ringförmigen Kernes liegen oder auch Teile dieses Ringes sein. Die Umlagerung sämtlicher aktiver Camphersäuren hat aber als ausnahmslose Regel ergeben, daß aus einer Modifikation der einen (Campher- oder Isocamphersäure-) Reihe diejenige der anderen (Isocampher- oder Camphersäure-) Reihe als einziges Umlagerungsprod. entsteht, welche das entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzt; racemische Verbb. treten dabei gar nicht auf. Daraus folgt, daß in der Camphersäure die Bedingungen für „optische Doppelisomerie“ — eine Ausnahme, bei welcher ein einziges C-Atom vier aktive Formen mit gleichem Drehungsvermögen erzeugt — nicht vorhanden sind. Die asymmetrischen C-Atome befinden sich daher nicht außerhalb des ringförmigen Kernes, d. h. im Molekül der Camphersäure sind die Bedingungen, auf denen ihre optische Aktivität beruht, mit dem Kohlenstoff des ringförmigen Kernes verknüpft. Unter Berücksichtigung des für die alicyclischen Verbb. geltenden Satzes ergibt sich daraus, daß bei Asymmetrie des Moleküls die Camphersäure und mithin auch der Campher zwei asymmetrische C-Atome enthält.

III. Die Symmetrieverhältnisse im Campher-molekül. Aus Vorstehendem folgt, daß nur diejenigen Campherformeln in Betracht kommen können, welche zwei asymmetrische C-Atome enthalten, und zwischen diesen liefs sich auf stereochemischem Wege, u. zwar auf Grund der Symmetrieverhältnisse in den betreffenden Molekülen, eine Wahl treffen.

Wenn in einem unsymmetrischen Molekül eine Veränderung unter Erzeugung von Symmetrie erfolgt, so verschwindet die optische Aktivität; dieser Umstand müßte sich, da Campher optisch aktiv ist, experimentell ausnutzen lassen, wenn man Vorsichtsmaßregeln traf, die etwaige Umlagerungen ausschlossen. Dieser Gedanke läßt sich ausführen, wenn man den Sauerstoff des Camphers im Sinne des Schemas:



durch Wasserstoff ersetzt, wodurch man zu dem gesättigten Stammkohlenwasserstoff der Campher-verb., dem *Camphan*, $C_{10}H_{18}$, gelangen muß. Wenn man nun die oben angeführten vier Campherformeln miteinander vergleicht, so ergibt sich, daß nur die Formel von BREDT einem inaktiven KW-stoff (III.) entspricht, während aus den drei anderen aktive Verbb. zu erwarten sind.

Zu diesem Vers. benutzte Vf. als Ausgangsmaterial das von WAGNER und BRICKNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2302; C. 99. II. 806) zuerst dargestellte *Bornyljodid* (*Pinenjodhydrat*), das er in Eg.-Lsg. mit Zinkstaub und HJ reduzierte. Wie er bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1006; C. 1900. I. 1101; der dort für Pinenhydrojodid angegebene Kp_{23} . 102—164° ist durch ein Versehen zu hoch angegeben) mitteilte, wurde dabei ein optisch inaktiver KW-stoff $C_{10}H_{18}$ erhalten. Eine neuerdings vorgenommene Nachprüfung dieses Ergebnisses an *l-Bornyljodid* führte zu einem KW-stoff $C_{10}H_{18}$, der nach viermaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den F. 153—154° zeigte und in 10%iger Lsg. in Aceton, Methyl- oder Äthylalkohol völlig inaktiv war.

Bei der Reduktion sowohl von rechts- als auch von linksdrehendem *Bornyljodid* entsteht also ein u. dasselbe inaktive *Camphan*. Nach Feststellung der Inaktivität

des Camphans und unter Berücksichtigung der Konstitution der Camphoronsäure ist daher von den in Betracht kommenden Formeln für Campher diejenige von BREDT die einzig mögliche. (LIEBIG's Ann. 316. 196—241. 22/5. [23/3.] Helsingfors. Univ.-Lab.)
HELLE.

M. O. Forster, *Studien in der Camphanreihe. Teil II. Nitrocamphen, Aminocamphen und Hydroxycamphen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1901. I. 1161.) *2,1-Bromnitrocamphan*, $[\alpha]_D = +3,7^\circ$. *1,2-Dibrom-1-nitrocamphan*, $[\alpha]_D = +4,2^\circ$. *2,1-Jodonitrocamphan* ist sehr leicht zersetzlich, $[\alpha]_D = -29,4^\circ$. *1-Aminocamphen*. Sulfat, glänzende Blättchen, F. 256° unter Zersetzung. Chloroplatinat, $(C_{10}H_{17}N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, sechsseitige, blaßrote Platten, F. 243° unter Zersetzung. Benzoylderivat, $C_{17}H_{21}ON$, weiße Nadeln vom F. 157° , ll. in Chlf. u. A. Die Verb. entfällt Brom. $[\alpha]_D = +30,9^\circ$. Benzylidenderivat, $C_{17}H_{21}N$, sechsseitige Platten aus A., F. 63° . Pikrat, $C_{16}H_{20}O_2N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 231° unter Zersetzung. Phenylcarbamidderivat, $C_{17}H_{22}ON_2$, weiße Nadeln aus A., F. 213° . (J. Chem. Soc. London 79. 644—52. 3/6. London. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

M. O. Forster, *Studien in der Camphangruppe. Teil III. Einwirkung von Hydroxylamin auf die Anhydride des Bromnitrocamphans.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1901. I. 1161.) *Hydroxylaminderivat des 1:1-Bromnitrocamphananhydrids*. Chlorhydrat, weiße Nadeln aus W., F. 245° unter Zers. Sulfat, $(C_{10}H_{17}O_2N_2Br)_2H_2SO_4$. Blättchen aus W., erweicht bei ca. 180° , schmilzt bei 196° unter Zers. Chloroplatinat, $(C_{10}H_{17}O_2N_2Br)_2H_2PtCl_6$, rote Nadeln aus A. nach HCl-Zusatz, F. 255° unter Zers. Pikrat, $C_{10}H_{17}O_2N_2Br \cdot C_6H_5O_7N_3$, schwefelgelbe Rhomboeder; schmilzt bei 190° unter Zersetzung zu dunkelbrauner Fl. Harnstoffderivat, $C_{11}H_{15}O_3N_3Br$, flache Nadeln aus W., F. 139° unter Zers. Die Verb. ist ll. in A. u. reduziert ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. beim Kochen. Benzoylderivat, $C_{17}H_{21}O_3N_2Br$, Prismen aus A., welche bei 180° schmelzen unter Braunfärbung u. Zers. Diacetylanhydrid, $C_{14}H_{21}O_3N_2Br$, hexagonale Prismen aus A., F. 139° . Es reduziert beim Kochen ammoniakalische $AgNO_3$ -Lsg. *Verbindung* $C_{10}H_{14}O_2NBr$, erhalten aus dem Hydroxylaminderivat durch $KMnO_4$, bildet ein fein kristallinisches Pulver aus A., F. 240° unter Zers. Wl. in h. W., all. in A. *Verbindung* $C_{10}H_{16}O_2N_2$, giebt mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung bei Abwesenheit freier HCl. Chloroplatinat, $(C_{10}H_{16}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$, bildet schwach gelbe Nadeln aus W. Es färbt sich bei 150° dunkelrot, ohne zu schmelzen, und verkohlt schnell. Pikrat, $C_{10}H_{16}O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 148° unter Zers. Ein Benzoylderivat konnte nicht erhalten werden. (J. Chem. Soc. London 79. 653—59. 3/6. London. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

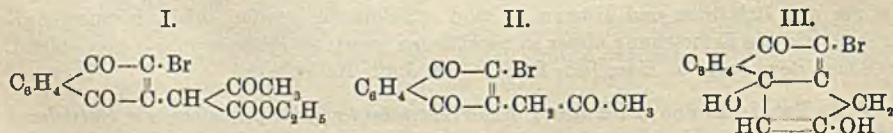
Karl Dieterich, *Die ätherischen Öle, Harzkörper und Wachse im Jahre 1900.* (Forts. von Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 98; C. 1901. I. 1227.) Nach einer Besprechung der über die ätherischen Öle erschienenen Arbeiten, Berichte und ausführlicheren Werke wendet sich Vf. in seinem Rückblick in gleicher eingehenden Weise den Balsamen und Harzen zu und skizziert die großen, nicht leichten Aufgaben, die die Erforschung dieser so verschieden gearteter Pflanzenprodd. noch bietet. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 117—19. Juni. Helfenberg.) ROTH.

A. Tschirch und E. Faber, *Experimentaluntersuchungen über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen.* — (Vgl. TSCHIRCH und WILL Arch. der Pharm. 237. 369; C. 99. II. 442. — Ferner TSCHIRCH: „Die Harze und die Harzbehälter“ Leipzig 1900). Die Abhandlung ist botanischen Inhalts und behandelt vorzugsweise folgende 2 Fragen: — 1. Woher stammen die großen Mengen Harzbalsam, welche bei Koniferen aus Wunden an Zweigen und Stämmen ausströmen? — 2. Welche Rolle spielt die Rinde bei dieser Harzproduktion? — (Arch. der Pharm. 239. 249—57. 25/5. [20/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

C. Paal und Hermann Stern, *Zur Kenntnis der beiden Bromdiphenacyle*. Bei der Einw. von Alkali auf Phenacylbromid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br$, entstehen zwei isomere Bromdiphenacyle, $C_{10}H_{13}O_2Br$ (PAAL, DEMELER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2092; C. 96. II. 872), und zwar bildet sich beim Arbeiten in der Kälte ausschließlich die bei 129° schmelzende α -Verbindung, während in der Hitze ein Gemisch der letzteren mit der bei 161° schmelzenden β -Verbindung gewonnen wird. Durch Erhitzen mit A. geht der tieferschmelzende Körper teilweise in den hochschmelzenden über; bei der Reduktion mit Zinkstaub liefern beide Diphenacyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Vers., durch Einw. von Ketonreagenzien, Ammoniak, Aminen oder wasserentziehenden Mitteln, zu gut charakterisierten Derivaten zu gelangen, schlugen fehl; dagegen ließen sich durch Erhitzen mit Säurechloriden kristallisierte Additionsprodd. erhalten, welche wahrscheinlich dem Benzylidenbrombenzoat, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Benzaldehyd und Benzoylbromid (CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 2473) analog konstituiert sind. Die hier gewonnenen Verbb. sind beständiger als die von CLAISEN beschriebene; die Additionsprodd. aus dem tieferschmelzenden α -Bromdiphenacyl schm. höher als die aus dem hochschmelzenden β -Derivat; durch vorsichtige Behandlung mit k. Soda werden die ursprünglichen Bromdiphenacyle zurückerhalten; in der Wärme bildete sich aus den α -Derivaten ein Gemisch von α - und β -Bromdiphenacyl; Ätzkali wirkte verharzend. — Acetylchlorbromdiphenacyle, $C_{18}H_{18}O_2ClBr$. α -Verbindung. Seidenglänzende, luftbeständige, geruchlose Nadeln aus verd. A.; F. 122° ; ll. in Essigester, Chlf., Bzl. — β -Verbindung. Wasserklare, kurze, derbe Prismen aus verd. A.; F. 91° . — Valerylchlorbromdiphenacyle, $C_{21}H_{22}O_2ClBr$. α -Verbindung. Nadeln aus A.; F. 146° . — β -Verbindung. Gummiartige M., aus welcher sich geringe Mengen bei 101° schmelzender Kryställchen abschieden. — Benzoylchlorbromdiphenacyle, $C_{28}H_{18}O_2ClBr$. α -Verbindung. Dünne, seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 152° . — β -Verbindung. Nadeln aus verd. A.; F. 134 – 135° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1609–13. 8/6. [24/5.] Pharm.-chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

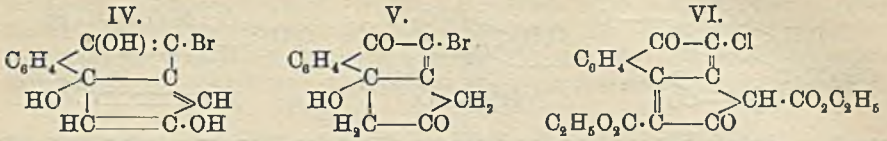
I. C. Irvine, *Darstellung von o-Dimethyloxybenzoin und eine neue Darstellungsmethode für Salicylaldehydmethyläther*. (J. Chem. Soc. London 79. 668–72. 3/6. Leipzig. Univ.-Lab. — C. 1901. I. 1165.) FAHRENHORST.

C. Liebermann u. Th. Lanser, *Über die fluoreszierende Substanz aus Brom- α -naphthochinonacetessigester*. Bei der Einw. von Alkalien auf den 2-Brom-1,4-naphthochinon-3-acetessigester (I.) entsteht eine Verb. $C_{13}H_9O_3Br$, welche, im Gegensatz zu allen bisher bekannt gewordenen Naphthochinonderivaten mit malonesterartigen Resten in alkal. Lsg. stark fluoresziert (LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 573; C. 1900. I. 666). Wie l. c. schon erwähnt wurde, kann die neue Substanz die nahe liegende Formel II. nicht besitzen, weil sie von A. und verd. SS. sofort ätherifiziert wird; dagegen hat sich bei den neuerdings studierten Umsetzungen die schon früher in Erwägung gezogene Formel III., unter Zuhilfenahme der beiden tautomeren For-



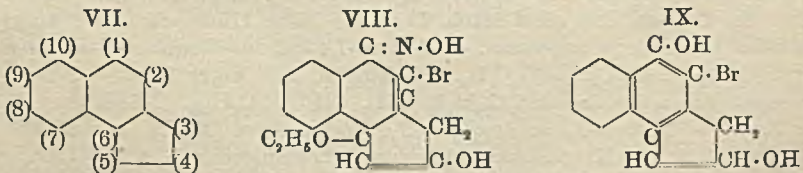
meln IV. und V., gut bewährt. — Die Fluoreszenz der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ dürfte mit der Hydroxylgruppe zusammenhängen, welche dem einen Naphthochinonsauerstoff entstammt und an einem C-Atom haftet, das mit drei anderen C-Atomen tertiär verbunden ist; denn sobald diese Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt, ätherifiziert oder durch Reduktion entfernt wird, verschwindet die Fluoreszenz. Andererseits tritt die Fluoreszenz wieder auf, wenn man die Halogenwasserstoffester des Körpers III.

mit schwach alkalischen Mitteln, z. B. Cyankalium, behandelt. — Der hier vermuteten Beziehung zwischen einer freien Hydroxylgruppe und der Fluoreszenz entspricht es, daß die der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ völlig analog gebaute Substanz VI. (aus



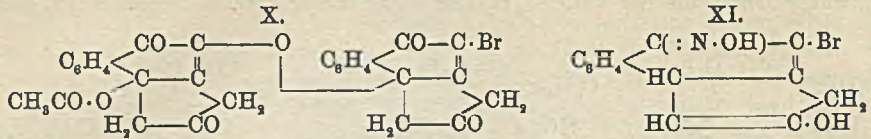
2,3-Dichlor-1,4-naphtochinon u. Acetondicarbonsäureester; MICHEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2408; C. 1900. II. 866), ferner das Additionsprod. XIII. von A. an die entsprechende Bromverb., sowie die Äther und Halogenwasserstoffester der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ nicht fluoreszieren, denn alle diesen fehlt eine tertiär an Kohlenstoff gebundene Hydroxylgruppe. Andererseits zeigt das Chlorderivat $C_{13}H_9O_3Cl$ aus 2-Chlor-1,4-naphtochinon-3-acetessigester (vgl. das folgende Ref.) die Fluoreszenz und die sonstigen Eigenschaften der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$. — Charakteristisch für letztere ist ferner die Leichtigkeit, mit welcher eine Hydroxylgruppe derselben ätherifiziert, gegen Halogene ausgetauscht und durch Reduktion entfernt werden kann. Hierbei handelt es sich immer um dasselbe, u. zwar um das auch die Fluoreszenz bedingende Hydroxyl; wird letzteres ätherifiziert, so verschwindet mit der Fluoreszenz auch die große Reaktionsfähigkeit; so setzt sich z. B. der nicht fluoreszierende Äthyläther der Verb. III. mit Halogenwasserstoffsäuren nicht mehr um. — Die im Folgenden beschriebenen Verbb. sind Derivate des Kohlenstoffkernes $C_{13}H_{10}$ (VII.), für welchen die Vff., mit Rücksicht auf dessen nahe Beziehungen zum Phenanthren, die Bezeichnung „Pentanthren“ vorschlagen.

Experimentelles. Durch Acetylierung des schon l. c. beschriebenen Methyläthers der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ entsteht das 1,4-Diacetoxy-2-brom-6-methoxy-pentanthren, $C_{18}H_{15}O_5Br$; Blättchen aus Bzl.; F. 189—191°. — Die Oximierung des Äthyläthers führte zum 1-Ketoxim-2-brom-4-oxy-6-äthoxy-1,3-dihydropentanthren (VIII.), die gleiche Substanz (gelbliche Nadelchen aus A.) bildet sich bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf die in A. gel. Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ [= 1-Keto-2-brom-4,6-dioxy-1,3-dihydropentanthren (III.)], bezw. 1,4,6-Trioxy-2-brompentanthren (IV.)], indem hier die Oximierung von einer Alkylierung begleitet ist. — Läßt man bei der Acetylierung der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ die Temperatur nicht über 55—60° steigen, so entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{19}O_7Br$, welcher die Formel X. zukommen dürfte; Flocken aus Bzl. + Lg. — 1,4-Dioxy-2,6-dibrompentanthren, $C_{13}H_9O_2Br_2$, aus Verb. III. und HBr in Eg.; Blättchen aus verd. A.; F. 174° unter Zers.; unl. in Soda, l. in verd. Ätzalkalien. — 1,4-Dioxy-2-brom-6-chlorpentanthren, $C_{13}H_9O_2ClBr$, aus Verb. III. mit HCl in Eg.; F. 173—174° unter Zersetzung. — 1,4-Dioxy-2-brom-6-jodpentanthren, $C_{13}H_9O_2BrJ$, aus der Chlorbromverb. und KJ in A.; gelbliche Nadelchen; F. 119° unter Zers.; wl. in A. — 1,4-Dioxy-2-brompentanthren (IX.), entsteht bei der Einw.

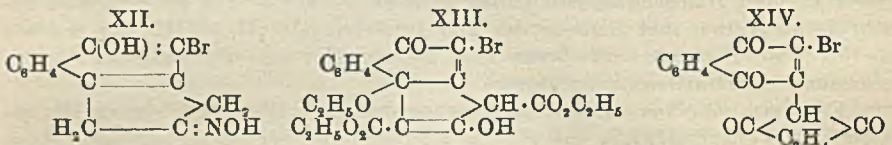


von HJ der D. 1,7 oder Zinkstaub auf Verb. III. in Eg.; Nadelchen aus A.; F. 192° unter Zers.; in konz. Schwefelsäure mit grügelber Fluoreszenz l.; die Lsg. in wss. Alkalien beginnt ganz allmählich zu fluoreszieren; giebt mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat eine Diacetylverb. $C_{17}H_{13}O_5Br$, welche, aus A. umkrystallisiert, bei 159°

schm. — Mit Hydroxylaminchlorhydrat in A. liefert das Dioxybrompentanthren ein *2-Brom-1(4)-ketoxim-4(1)-oxydihydropentanthren* (XI. oder XII.); gelbliche Nadelchen



aus A. — Behufs Eliminierung des Halogens wurde das Dioxybrompentanthren mit Na- oder Al-Amalgam behandelt, sowie mit Zinkstaub + Eg. auf 190° erhitzt; es bildeten sich bromfreie, grauweiße, amorphe Flocken einer anscheinend sehr hochmolekularen Substanz, die beim Erhitzen verkohlten, ohne zu sublimieren oder destillieren. — Aus 2,3-Dibrom-1,4-naphtochinon und acetessigesterfreiem Acetondicarbonsäurediäthylester in Ggw. von Na-Äthylat entstand *2-Brom-1,4-diketodihydropentanthren-3,5-dicarbonensäurediäthylester*, C₁₉H₁₅O₆Br (vgl. VI.); gelbliche Nadelchen; wl. in A.; Spuren von Alkalien, am besten KCN, rufen eine schöne blaue, nicht fluoreszierende Färbung hervor; wird durch Kochen mit A. + Schwefelsäure, sowie durch Einw. von HCl u. HBr nicht verändert. Lässt man die alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat stehen, so geht die blaue Farbe in braun über, und nach 1/4—1/2 Stunde ist die B. des Additionsprod. *2-Brom-1-keto-4-oxy-6-äthoxydihydropentanthren-3,5-dicarbonensäurediäthylester* (XIII.) vollendet; Nadelchen; F. 135—137°; sl. in A. und Soda. — Die

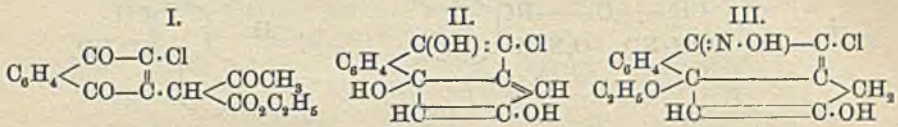


analoge, mit Na-Isobutylat entstehende *6-Isobutylverbindung*, C₂₃H₂₆O₆Br, scheidet sich aus verd. Essigsäure in gelblichen Nadelchen vom F. 142—144° ab.

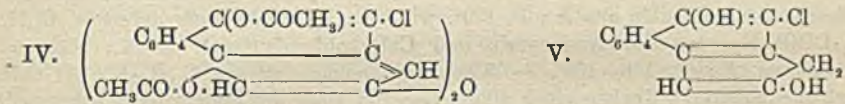
Die folgenden Verb. wurden zur Ergänzung der früheren Verss. über die Rk. zwischen malonesterartigen Körpern u. halogenierten Chinonen dargestellt. — Während bei Anwendung von primären Aminen die zunächst entstehenden Prodd. unter Austritt von A. und Ringschluss weitere Veränderungen erleiden, ist dies bei sekundären Aminen nicht mehr möglich. Fügt man zu einer alkoh. Lsg. von 2-Brom-1,4-naphtochinon-3-malonester Piperidin hinzu, so färbt sich die Fl. blau und dann innerhalb 24 Stdn. unter Abscheidung eines violetten Nd. rot; der entstandene *2-Piperidino-1,4-naphtochinon-3-malonsäurediäthylester*, C₂₂H₂₆O₆N, wird aus A. durch W. in alizarinähnlichen, roten Nadeln gefällt; F. 99°; unl. in wss. Alkalien; Lsg. in alkoh. Kali rotviolett. — Die Chinonsauerstoffatome der malonesterartigen Derivate der Naphtochinone haben sich ihre Reaktionsfähigkeit bewahrt; so werden sie durch Zinkstaub und Essigsäure zu farblosen Leukoverbb. reduziert, welche unter dem Einfluss der Luft auf ihre alkal.-alkoh. Lsgg. die blaue Lösungsfarbe der Ausgangsmaterialien leicht wieder annehmen. — *2-Brom-1,4-hydronaphtochinon-3-acetessigester*, C₁₀H₄Br(OH)₂·CH(COCH₃)·CO₂C₂H₅. Nadeln; F. 125° unter Zers. — *2-Brom-1,4-hydronaphtochinon-3-malonester*, C₁₀H₄Br(OH)₂·CH(COOC₂H₅)₂. Nadelchen; F. 130° unter Zers. — *2-Brom-1,4-naphtochinon-3-diketohydrinden* (XIV.), aus 2,3-Dibrom-1,4-naphtochinon und Natriumdiketohydrindencarbonsäureester in A. bei 150°; gelbe Nadeln; F. 278°; giebt mit alkoh. Kali eine schön violette Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1543—53. 8/6. [15/5.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

A. Bertheim, *Über die fluoreszierende Verbindung aus Chlor-α-naphtochinon-acetessigester*. Das bei den folgenden Verss. als Ausgangsmaterial dienende *2,3-Di-*

chlor-1,4-naphtochinon, $C_{10}H_4O_2Cl_2$, wurde durch Einleiten von Chlor in eine sd. Lsg. von α -Naphtochinon in zehnfachen Gew. Eg., welcher $\frac{1}{2}$ Tl. Jod zugefügt war, zu 90% der Theorie erhalten. — Bei der Einw. von konz. Alkali auf den 2-Chlor-1,4-naphtochinon-3-acetessigester (I.) (MICHEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2404; C. 1900. II. 866) entstand das der analogen, im vorstehenden Ref. beschriebenen Bromverb. sehr ähnliche 2-Chlor-1,4,6-trioxy-pentanthren (II.), das wie jene durch die schöne Fluoreszenz der alkal. Lsgg. ausgezeichnet ist; gelbe Blättchen; F. 140° unter Zers.



— 1,4-Dioxy-2-chlor-6-äthoxy-pentanthren, $C_{15}H_{13}O_3Cl$. Bernstein-gelbe Tafeln aus Bzl.; F. 175—176°. — 1,4-Dioxy-2-chlor-6-methoxy-pentanthren, $C_{14}H_{11}O_3Cl$. Hellgelbes Krystallpulver aus Bzl.; F. 162—164°. — 1,4-Dioxy-2-chlor-6-isobutoxy-pentanthren, $C_{17}H_{17}O_3Cl$. Blättchen aus Bzl.; F. 140—141°. — 1,4-Diacetoxy-2-chlor-6-äthoxy-pentanthren, $C_{19}H_{17}O_6Cl$. Bernstein-gelbe Täfelchen aus A.; F. 152—153,5°. — 1,4-Diacetoxy-2-chlor-6-isobutoxy-pentanthren, $C_{21}H_{21}O_6Cl$. Krystallpulver aus Aceton und W.; F. 149°. — 1-Ketoxim-2-chlor-4-oxy-6-äthoxy-dihydro-pentanthren (III.), entsteht durch kurzes Kochen der Verb. II. oder ihres Äthyläthers mit Hydroxylamin-chlorhydrat in A.; hellgelbe Nadelchen aus verd. A.; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Durch längeres Erwärmen des 2-Chlor-1,4,6-trioxy-pentanthrens mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid auf 55° erhält man eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_6Cl$, die wahrscheinlich ein Oxyd der Formel IV. ist. — 1,4-Dioxy-2,6-dichlor-pentanthren, $C_{13}H_8O_2Cl_2$, aus Verb. II. und HCl in Eg.; gelbliche Nadelchen aus Bzl.-Lg.; F. 180°

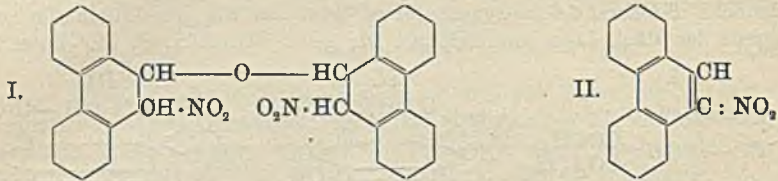


unter Zers. — Mittels HBr wurde das analoge 1,4-Dioxy-2-chlor-6-brom-pentanthren, $C_{13}H_8O_2ClBr$, gewonnen; gelbe, stark glänzende Krystalle aus Bzl.; F. 168—170° unter Zers. — Durch Reduktion der fluoreszierenden Verb. II. mit HJ oder Zinkstaub in Eg. bildet sich das 1,4-Dioxy-2-chlor-pentanthren (V.); verfilzte Nadelchen aus A.; F. 185°. — 1,4-Diacetoxy-2-chlor-pentanthren, $C_{17}H_{13}O_4Cl$. Nadelchen; F. 152 bis 156°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1554—58. 8/6. [15/5.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.)

STELZNER.

Julius Schmidt und Max Strobel, Über das 9-Aminophenanthren (Studien in der Phenanthrenreihe; II. Mitteilung). Wie SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2251; C. 1901. I. 31) gezeigt hat, entsteht bei der Einw. von N_2O_5 , bzw. NO_2 auf Phenanthren das Mononitrosidihydrophenanthrenoxyd (I.), welches sich mittels Na-Methylat in ein Nitrophenanthren vom F. 116—117° überführen läßt. Durch Reduktion mit $SnCl_2$ geht die Nitroverb. in das analoge Aminoderivat über; da letzteres, wie PSCHORR demnächst mitteilen wird, auch aus der Phenanthren-9-carbonsäure zugänglich ist (Ersatz von $COOH$, bzw. $CO \cdot NH_2$ durch NH_2), so müssen die Amino- und die Nitrogruppe ebenfalls in Stellung 9 haften. Für die Darst. des Bismononitrodihydrophenanthrenoxyds (I.) werden am besten je 100 g Phenanthren in Bzl.-Lsg. mit N_2O_5 , bzw. N_2O_4 behandelt; entwickelt man die nitrosen Gase aus $As_2O_3 + HNO_3$, so erhält man 8—12 g des Oxyds; die Anlagerung erfolgt jedoch rascher, und die Ausbeute an Oxyd wird besser (ca. 15 g), wenn man das durch Glühen von Bleinitrat erhaltliche Stickstoffdioxyd anwendet. — Zur Umwandlung in das 9-Nitrophenanthren

(II.) verreibt man 30 g der Verb. II. sehr fein mit 50 cem Methylalkohol und trägt sie dann in eine h. Lsg. von 30 g Na in 550 cem Methylalkohol ein; die nach kurzem Kochen entstehende gelbrote Lsg. wird von einem geringen gelben Rückstand rasch abgossen und scheidet beim Erkalten 14–15 g Nitrokörper ab, der nach dem Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge A. bei 116–117° schm. — Löst man 5 g

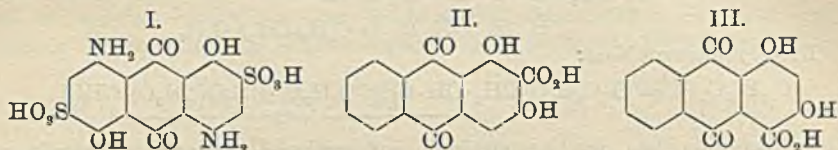


Nitroprod. in 100 cem sd. Eg., fügt eine h. Lsg. von 50 g SnCl_2 in 50 cem konz. Salzsäure hinzu und kocht $\frac{1}{2}$ Std., so krystallisiert ein Zinndoppelsalz in rosettenförmig gruppierten Warzen aus, die, mit Ammoniak zerlegt, 9-Aminophenanthren, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$, ergeben. Glänzende, schwach braungelbe Prismen aus A.; sintert bei 130°; schm. bei 135–136°, unzersetzt sublimierbar, färbt sich an feuchter Luft bald rosa; sll. in A., Bzl., Chlf., schwerer in A.; die grüne Lsg. in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelb, beim Verdünnen farblos, auf Zusatz von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ braunrot. — Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{HCl}$. Silberglänzende Prismen aus A. + konz. Salzsäure; rosettenförmig vereinigte Nadeln aus W.; F. ca. 275° unter Gasentw.; swl. in W., leichter in A. — Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Grüne, zu Rosetten vereinigte Nadeln oder hellgelbe Flocken aus A.; färbt sich von 125° ab gelb, bei 180° dunkel und schm. bei 190° unter Gasentw.; die Lsgg. sind gelb gefärbt. — 9-Acetaminophenanthren, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$, wird aus der intensiv grünen Lsg. der Base in Acetanhydrid durch W. gefällt; Nadelchen aus A.; F. 207–208°. — 9-Benzoylaminophenanthren, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}$. Seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 199°; wl. in A. — 9-Phenanthrylurethan, $\text{C}_{14}\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_6\text{H}_5$, aus der Aminoverb. und Chlorkohlensäureester in A.; glänzende Nadeln aus A.; F. 156–158°. — 9-Benzalaminophenanthren, $\text{C}_{14}\text{H}_9\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, durch mehrstündiges Kochen einer alkoh. Lsg. der Base mit Benzaldehyd dargestellt; gelbe Prismen aus A.; F. 108–109°. — *Symm.* 9-Phenanthrylphenylharnstoff, $\text{C}_{14}\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus 9-Aminophenanthren und Phenylcyanat in A.; Krystallmagma; sintert von 260° ab, schm. bei 290° unter Gasentw.; swl. — *Symm.* 9-Phenanthrylphenylthioharnstoff, $\text{C}_{14}\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus der Base und Phenylsenföl in A.; Kryställchen aus Bzl.; F. 194–195°; wl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1461–67. 8/6. [4/5.] Techn. Hochschule. Stuttgart.)

STELZNER.

C. Liebermann, *Zur Färberei der oxydischen Beizen*. Die LIEBERMANN-KOSTANECKI'sche Regel (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2145; LIEBIG's Ann. 240. 246), nach welcher von den Anthrachinonderivaten nur die Oxyverbb., und zwar nur dann als Farbstoffe praktisch verwertbar sind, wenn sie mindestens 2 Hydroxyde in o-Stellung zu einander enthalten, soll nach BUNTROCK (Rev. générale d. mat. colorant. 5. 99) nicht mehr völlig zutreffend sein, weil neuerdings sich auch Anthrachinonfarbstoffe, welche keine OH-Gruppen in o-Stellung zu einander, bzw. überhaupt keine Hydroxyde enthalten, als wertvolle Materialien zum Färben gebeizter und ungebeizter Textilstoffe erwiesen haben. — Diese Ansicht BUNTROCK's beruht auf einer unrichtigen Auffassung der LIEBERMANN-KOSTANECKI'schen Regel. Letztere beschränkt sich nur auf Oxyanthrachinonderivate und auf das Färben der oxydischen Beizen, speziell der Eisen- und Thonerdebeizen, am besten auf indifferenten, pflanzlicher Faser. Auch hier verhalten sich nicht alle Beizen gleich, vielmehr wird häufig das eine Oxyd weit leichter angefärbt als das andere, wie denn überhaupt die Beizfärberei nur als ein Festigkeitsproblem (größtmöglicher Widerstand des gefärbten Salzes gegen

Dissociation) anzusehen ist (vgl. LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1574; C. 93. II. 342). — Von den von BUNTROCK angeführten Farbstoffen kommen für die LIEBERMANN-KOSTANECKI'sche Regel nur die *Diaminoanthrarufindisulfosäure* (I) u. eine ähnliche *Diaminochryaxindisulfosäure* in Betracht, welche, ohne 2 benachbarte Hydroxyle zu besitzen, Fe- und Al-Beizen anfärben. Hier liegt ein ähnlicher Fall wie bei dem ebenfalls beizenfärbenden *Mujistin* (II. oder III.) vor: Zwei einander



benachbart stehend saure Gruppen, von welchen die eine Hydroxyl, die andere SO_3H oder CO_2H ist, scheinen in gewissen Fällen, sobald sie sich gemeinsam an der Salz- bildung mit dem Beizoxyd betheiligen können, die Rolle von 2 Hydroxylen zu spielen. Zu beachten bleibt hierbei jedoch, daß diese Erweiterung der früheren Regel keines- wegs ausdrücken soll, daß die Sulfurylgruppe für die Beizfärberei überall von gleichem Effekt wie ein Hydroxyl oder Carboxyl sei. Von den Disulfosäuren, welche den oben genannten Diaminoderivaten zu Grunde liegen, wird Thonerde nur ziemlich schwach angefärbt, während mit anderen Beizen (Th, Zr, Be) kräftigere Nüancen erzielt werden. Übrigens hat schon KOSTANECKI darauf hingewiesen, daß auch andere saure Gruppen, z. B. die Oximgruppe, bei der Beizfärberei von ähnlichem Einfluß sein können wie das Hydroxyl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1562—65. 8/6. [15/5.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule Berlin.)

STELZNER.

E. Schmidt, *Über das Robinin und das Rutin*. Veranlaßt durch die Veröffent- lichung von PERKIN (Proceedings Chem. Soc. 17. 87—88; C. 1901. I. 1168) teilt Vf. die bisherigen Resultate seiner Unterss. über Robinin u. Rutin mit.

Das *Robinin*, nach dem Verf. von ZWENGER aus Akazienblüten gewonnen, stimmt in den meisten seiner Eigenschaften mit den Angaben von ZWENGER und DRONKE (LIEBIG's Ann. Suppl. I. 1861. 258) überein, liefert dagegen bei der Spal- tung, abweichend von den Angaben dieser Autoren, Rhamnose und einen gelben Farbstoff. Der *Farbstoff* besitzt, bei 130° getrocknet, die Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$, krystallisiert aus h. W. in feinen Nadeln und ist dem von TSCHIRCH u. POLACCO beschriebenen Rhamnolutin sehr ähnlich. Durch verd. KOH wird er leicht gespalten. Acetyl- derivat, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_3(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$, farblose Krystalle vom F. $182\text{—}183^\circ$. Äthylderivat, gelbe Nadeln.

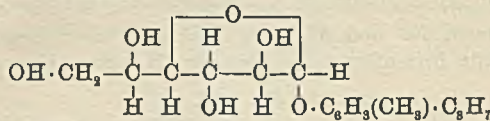
Die von PERKIN (l. c.) gegebene Formel des Robinins, $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_{30} + 8\text{H}_2\text{O}$, sowie die Spaltungsgleichung entsprechen nicht den Beobachtungen des Vf.'s. Die Mutterlauge des Robinins enthalten Asparagin und Zucker.

Das gemeinsam mit WALJASCHKO studierte *Rutin* wurde aus *Ruta graveolens* nach einem später zu beschreibenden Verf. dargestellt; Formel und Eigenschaften stimmten mit den von WACHS (Dissert. Dorpat 1893) angegebenen überein. Bei der Spaltung resultierten Rhamnose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, u. Quer- cetin, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$; letzteres erwies sich als identisch mit dem aus Quercitrin gewonnenen. Das *Rutin* der Gartenraute ist jedenfalls nicht identisch mit Robinin oder Quercitrin, zeigt dagegen große Ähnlichkeit mit dem aus Kapern gewonnenen *Rutin* und dem von MANDELIN und von WACHS aus *Viola tricolor* dargestellten *Violaquercitrin*. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Apoth.-Ztg. 16. 357—58. 22/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

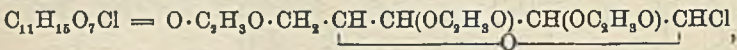
FAHRENHORST.

H. Ryan und W. S. Mills, *Darstellung von synthetischen Glucosiden*. (Kurzes

Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1901. I. 1168.) *m-Kresylglucosid*, $C_{13}H_{18}O_6 = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *Carvakrylglucosid* enthält eine unveränderte Phenolhydroxylgruppe u. hat folgende Formel:

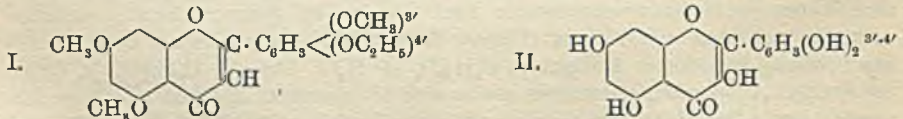


Triacetyllethlorarabinose:



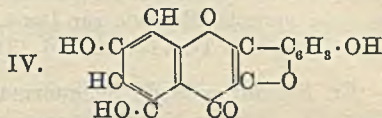
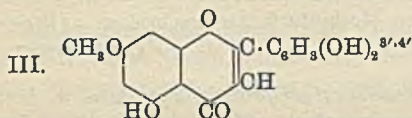
entsteht bei der Einw. von Acetylchlorid auf trockene Arabinose. Krystalle aus Äthylacetat vom F. 150—152°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in h. W. Die Verb. reduziert FEHLING'sche Lsg. und geht durch h. Methylalkohol über in ein krystallinisches Arabinosid, identisch mit dem aus Arabinose und Methylalkohol erhaltenen. (J. Chem. Soc. London 79. 704—7. 3/6. Dublin. University College.) FAHRENHORST.

E. Diller u. St. v. Kostanecki, *Zur Synthese des Luteolins*. Erhitzt man bei der Darst. des *2,4,6,3',4'-Pentamethoxybenzoylacetophenons*, $(CH_3O)_5C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$, (v. KOSTANECKI, ROZYCKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3410; C. 1901. I. 111) das Gemisch von Veratrumsäureäthylester, Phloracetophenontrimethyläther und metallischem Na nur so lange auf 120°, bis das Metall verschwunden ist u. läßt die konz. alkoh. Lsg. des Diketons in der Kälte stehen, so gelingt es, nachdem die zunächst ausgeschiedene Gallerte durch vorsichtiges Erwärmen wieder in Lsg. gebracht ist, das Prod. in kleinen Warzen oder Krusten vom F. 112—113,5° krystallisiert zu erhalten. — *2,4,6,3'-Tetramethoxy-4-äthoxybenzoylacetophenon*, $(CH_3O)_4C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$, aus Äthylvanilinsäureäthylester und Phloracetophenontrimethyläther mittels Na; Krusten (u. Mkr. zu Rosetten gruppierte Nadelchen) aus A.; F. 106—107°. — *2,4,6,4'-Tetramethoxybenzoylacetophenon*, $(CH_3O)_4C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ aus 3 g Phloracetophenontrimethyläther, 7 g Anisäureäthylester und 0,5 g granuliertem Na bei 120°; Nadeln aus A., die bei 107° zu einer milchigen Fl. schmelzen. — Diese β -Diketone lassen sich nach dem Verf. von NEUFVILLE und v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3378; C. 91. I. 75) nitrosieren, indem man ihre Lsg. in Chlf. mit der äquimolekularen Menge Amylnitrit u. einigen Tropfen Salzsäure versetzt. — *Isonitroso-2,4,6,3'-Tetramethoxy-4-äthoxybenzoylacetophenon*, $(CH_3O)_4C_6H_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$. Dicke, gelbe Nadelchen aus Eg.-A.; F. 170° unter Gasentw.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbrot. — *Isonitroso-2,4,6,4'-tetramethoxybenzoylacetophenon*, $(CH_3O)_4C_6H_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_4(OCH_3)$. Gelbe Prismen aus Eg.-A.; F. 189° unter Gasentw.; Lsg. in konz. Schwefelsäure orange. — Durch Eintragen des *2,4,6,3'-Tetramethoxy-4-äthoxybenzoylacetophenons* in w. HJ der D. 1,7 erhält man das *1,3,3'-Trimethoxy-4-äthoxyflavon* (I); Nadeln



aus Xylol; Prismen aus A.; F. 222—222,5°; die Lsg. in viel A. fluoresziert bläulich. — Die Entalkylierung dieses Äthers ist selbst nach mehrstündigem Kochen mit HJ der D. 1,9 keine vollständige; neben den Nadeln des *Luteolins* (*1,3,3',4'-Tetraoxyflavons*, II.) finden sich im Rk.-Prod. dann noch glitzernde Blättchen eines Luteolinmethyläthers. Mit letzteren dürfte auch der von diesen Autoren gegebenen Beschreibung nach das Luteolin von PERKIN und HORSFALL (J. Chem. Soc. London

77. 1320; C. 1901. I. 179) verunreinigt gewesen sein. Eine Trennung gelingt durch Lösen der Substanz in A. und Zufügen von sehr viel sd. W., worauf das Luteolin zuerst (in gelben, garbenartig gruppierten Nadeln) auskristallisiert. — Den *Luteolinmethyläther* erhält man rein durch Kochen von 1,3,3'-Trimethoxy-4'-äthoxyflavon mit einem Gemisch gleicher Raumteile Eg. und HJ der Dichte 1,96. Glitzernde Blättchen aus viel A.; F. 270°; da die Verb. Beizen anfärbt und anscheinend mit dem Äther identisch ist, welchen PERKIN aus dem Luteolin-3,3',4'-trimethyläther gewonnen hat, so dürfte in ihr das 3-Methoxy-1,3',4'-trioxyflavon (III.) vorliegen. Die schwere Abspalt-

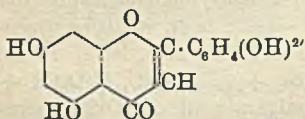


barkeit der Methylgruppe aus dem Chromonkern würde mit dem Verh. des 3,3'-Diäthoxyflavons (v. HARPE, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 324; C. 1900. I. 550) übereinstimmen. — Mit dem Luteolin scheint das *Digitoflavon* (IV.) von FLEISCHER und FROMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1184; C. 99. I. 1293) identisch sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1449—53. 8/6. [30/4.]. Uni.-Lab. Bern.)

STELZNER.

St. v. Kostanecki und F. Webel, *Über ein Isomeres des Apigenins*. Gleich dem Anissäure- (CZAJKOWSKI, v. KOSTANECKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1988; C. 1900. II. 335) und m-Äthoxybenzoesäureester (v. KOSTANECKI, STEUER-MANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 160; C. 1901. I. 525) läßt sich auch der *Äthylsalicylsäureäthylester*, (C₂H₅O)²C₆H₄·COOC₂H₅, mit Phloracetophenontrimethyläther durch metallisches Na zu einem β-Diketon paaren; das 2,4,6-Trimethoxy-2'-äthoxybenzoylacetophenon, (CH₃)₃O₂C₆H₃·CO·CH₂·CO·C₆H₄·OC₂H₅, bildet sich aus 7,7 g der ersteren u. 2,1 g der letzteren Verb. in Ggw. von 0,46 g granuliertem Na durch Erhitzen auf 120°, bis alles Metall verschwunden ist. Gestreifte Prismen aus A., F. 112°; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Durch Kochen dieses Diketons mit HJ konnten theoretisch 1,3,2'- und 2',4',6'-Trioxyflavon entstehen; es bildete sich jedoch

ein einheitliches Prod., das sich als 1,3,2'-Trioxyflavon (s. nebenstehende Formel) erwies, da es beim Alkylieren nur Dialkyläther lieferte, welche, wie alle Oxyflavone, die in Stellung 1 ein freies Hydroxyl enthalten, ein gelbes, wl. Na-Salz liefert. Nadelchen aus Eg., F. 281°; l. in A., schwerer l. in Eg.; Lsg. in



Alkalien grünlichgelb; konz. Schwefelsäure färbt die Kryställchen gelb und erzeugt eine grünlichgelbe, schwach grünlich fluoreszierende Lsg. — 1,3,2'-Triacetoxyflavon, C₂₁H₁₆O₈. Seidenglänzende Nadeln aus A., F. 178°. — 3,2'-Dimethoxy-1-oxyflavon, C₁₅H₁₀O₂(OCH₃)₂(OH), ist durch Kochen des Trioxyflavons mit Jodmethyl u. Kali in A. erhältlich; blaßgelbe, zu Rosetten gruppierte Nadelchen aus A., F. 154—156°. — Als Nebenprod. bildet sich eine blaßgelbe, in A. schwerer l. Substanz, deren Na-Salz wl. ist; vielleicht liegt hier ein Homologes des 1,3,2'-Trioxyflavondimethyläthers vor, dessen dritte Methylgruppe im Phloroglucinkern haftet. — 3,2'-Dimethoxy-1-acetoxyflavon, C₁₈H₁₄O₆, Nadeln aus verd. A., F. 96—97°. — 3,2'-Diäthoxy-1-oxyflavon, C₁₅H₁₀O₂(OC₂H₅)₂·OH. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 108—110°. — Acetylverb., C₂₁H₂₀O₆. Nadelchen aus verd. A., F. 120—122°. — 1,3-Dimethoxy-2'-äthoxyflavon, C₁₈H₁₄O₂(OCH₃)₂(OC₂H₅), entsteht durch vorsichtiges Kochen des 2,4,6-Trimethoxy-2'-äthoxybenzoylacetophenons mit HJ; Nadeln aus A., F. 164—165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1454—57. 8/6. [30/4.]. Univ.-Lab. Bern.)

STELZNER.

H. J. H. Fenton und M. Gostling, *Derivate des Methylfurfurals*. Vff. haben

das früher (J. Chem. Soc. London 73. 554; 75. 423; 79. 361; C. 98. II. 181; 99. I. 877; 1901. I. 679) von ihnen beschriebene Brommethylfurfural, $\begin{array}{l} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \text{Br} \\ | \\ \text{CH} : \text{C} \cdot \text{COH} \end{array}$, in an-

betracht seiner Beziehungen zu den Kohlehydraten u. seines pflanzenphysiologischen Interesses einer weiteren Unters. unterzogen. Folgende neue Verb. wurden dargestellt: *Chlormethylfurfural*, F. 36—37°. Acetoxyderivat, F. 55°. Benzoxycyderivat, F. 56—57°. *Difurfuryläthandialdehyd*, F. 119—120°. Das entsprechende Dihydrat, F. 179—181°. Dioxim, F. 182°, u. die *Dicarbonssäure*, F. 267—269°. Es wird ferner eine sehr einfache Methode zur Darst. reinen Methylfurfurals beschrieben. (Proceedings Chem. Soc. 17. 119—20. 3/6. [31/5.])
FAHRENHORST.

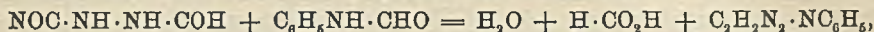
Fr. Fichter u. Beda Scheuermann, *Kondensationsprodukt aus Furool u. Bernsteinsäure*. Bei den Kondensationen mit Bernsteinsäure verhält sich das Furool ähnlich dem Benzaldehyd und noch mehr dem Anisaldehyd. In Ggw. von Natriumäthylat entstehen nebeneinander *Furitakonsäure*, $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, u. *Difuralbernsteinsäure*, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{COOH}$. Ein Gemisch von 1 Mol. Furool und 2 Mol. Bernsteinsäureester wird unter Kühlung zu 1 Mol. Natriumäthylat in absol. Ä. gegeben und einige Tage sich selbst überlassen. Zers. man alsdann mit W., so gehen in die äther. Lsg. Bernsteinsäureester und Furfurylalkohol, während aus der alkal. Lsg. durch Ansäuern und Ausäthern die gesuchten Kondensationsprodukte neben Brenzschleimsäure gewonnen werden. Man verseift nun mit Ätzbaryt und säuert die Barytlg. an. *Difuralbernsteinsäure* fällt als unl. in W. aus, während *Furitakonsäure* aus der wss. Lsg. durch Ausäthern gewonnen wird. Beide SS. werden durch Chlf. von beigemengter Brenzschleimsäure befreit u. voneinander durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Mengen W. getrennt. Die Reinheit einer jeden der Säuren wird durch die Krystallisation der Bariumsalze kontrolliert, da diese nur dann gut krystallisieren, wenn die SS. ganz rein sind. Ganz reine aus dem Bariumsalz gewonnene *Furitakonsäure* bildet aus h. W. lange Nadeln, die sich zwischen 205 und 215° zers., ll. in Ä. und Eg., wl. in Ä. und swl. in Chlf. sind Salze: $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{Ag}_2$. Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht die *Furitakonsäure* in die Furfurylbernsteinsäure von SANDELIN, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, F. 141—142°, über. — *Difuralbernsteinsäure*, Prismen aus viel sd. W., zers. sich zwischen 217 und 225°, ist ll. in Ä., wl. in Ä., swl. in Chlf., unl. in Bzl. Salze: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{Ag}_2$. Durch Reduktion mit Natriumamalgam wird die *Difuralbernsteinsäure* in *Difurfurylbernsteinsäure*, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{COOH}$, weiße Kryställchen aus h. W., F. 173°, übergeführt. — Werden je 1 Mol. Furool, Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid 24 Stunden auf 105—110° erhitzt und das Prod. der Rk. mit Wasserdampf von Furool und Essigsäure befreit, so erhält man *Difuralpropionsäure*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{COOH}) : \text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$, gelbe Blättchen aus Aceton, F. 195—197°, welche über ihr Calciumsalz gereinigt wird. Salze: $(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_2\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O}$. Durch Natriumamalgam wird nur eine der beiden Doppelbindungen der *Difuralpropionsäure* angegriffen, so dafs sich α -*Furfurylfurisocrotonsäure*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$. Nadelchen aus Wasser, F. 66—67°, bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1626—32. [21/5.] Basel. Univ.-Lab.)
FROMM.

G. Pellizzari und C. Massa, *Synthesen der Derivate des 1,3,4-Triazol*. Von Derivaten des s. 1,3,4-Triazol sind bisher nur das 1-Methyl- und 1-Äthyltriazol von M. FREUND und SCHWARZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2483; C. 97. I. 57) dargestellt worden. Vff. haben nun auf analogem Wege, wie früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 3. II. 67; Gaz. chim. ital. 26. II. 413; C. 94. II. 780; 97. I. 58) das

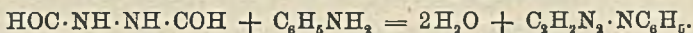
a. 1-Phenyltriazol, auch das s. *1-Phenyltriazol* erhalten können, und zwar einmal durch Einw. von Formylhydrazid auf Formanilid entsprechend der Gleichung:



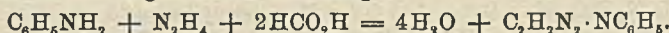
zweitens durch Einw. von Diformylhydrazid auf Formanilid:



und schließlich durch Einw. von Anilin auf Diformylhydrazid:



Auch kann man direkt Anilin (1 Mol.) auf Hydrazin (1 Mol.) und Ameisensäure (2 Mol.) wirken lassen, gemäß der Gleichung:



Experimenteller Teil. s. *1-Phenyltriazol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3 = \begin{matrix} \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{N}=\text{CH} \end{matrix} > \text{NC}_6\text{H}_5$. B.

a. Beim fünfstündigen Erhitzen von 6 g Monoformylhydrazid und 12 g Formanilid im H_2SO_4 -Bade bei 170° . b. Beim siebenstündigen Erhitzen von 11,5 g Diformylhydrazid und 14,3 g Formanilid auf 170° und c. weniger glatt aus äquimolekularen Mengen von Anilin und Diformylhydrazid. Zur Reinigung des Rohprod. behandelt man dasselbe einige Stunden mit Na_2CO_3 -Lsg. am Rückfluschkühler, sättigt mit CO_2 , dampft zur Trockene ein und nimmt den Rückstand mit sd. Bzl. auf. Aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle lange Nadeln, aus W. harte Prismen, F. 121° , sl. in W. und A., swl. in Ä., nicht unzersetzt destillierbar. Nach den physiologischen Unterss. von PAOLETTI zeigt das s. Phenyltriazol, im Gegensatz zu seinem Isomeren, dem a. 1-Phenyltriazol-1,2,4, strychninartige Wirkungen. Die tödliche Minimaldosis beträgt für das s. Phenyltriazol 0,06 g pro Kilogramm des Tieres, für sein Isomeres 0,2 g pro Kilogramm. — Salze des s. Phenyltriazols. Dasselbe giebt mit Kupfersulfat einen hellblauen, mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat weißse Ndd. Platinsalz, $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, aus Salzsäure gelbe Nadeln, die bei längerem Kochen in verd. wss. Lsg. in das Tetrachlorplatophenyltriazolsalz, $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_2\text{PtCl}_4$, unl. amorphes, gelbes Pulver, übergehen. — Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}(\text{NO}_2)_3$, aus sd. A. dünne, gelbe Nadeln, F. 169° . (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 363–67. 5/5. Genua. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

Guido Pellizzari und Matteo Bruzzo, *Monosubstituierte Derivate des 1,3,4-Triazols*. (Vergl. vorstehendes Referat.) s. *1-p-Tolyltriazol*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3 \cdot \text{NC}_6\text{H}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Bildung. a) Aus 5,5 g Monoformylhydrazid und 11 g Formyl-p-toluid durch Erhitzen im Schwefelsäurebade zunächst 1 Std. auf 150° und dann 2 Stdn. auf 200° (Ausbeute 73% der Theorie). b) Aus 10 g Diformylhydrazid und 12,1 g p-Toluidin durch Erhitzen zunächst auf 150° und dann auf 200° (Ausbeute 63% der Theorie) und c) aus 12,1 g Diformylhydrazid und 18,5 g Formyltoluid durch allmähliches Erhitzen zunächst auf 160° und dann auf 200° (Ausbeute 68% der Theorie). Das Rohprod. reinigt man durch etwa einstündiges Kochen mit verd. NaOH und Behandeln mit Wasserdampf. Aus sd. W. unter Zusatz von Tierkohle weißse Blättchen, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, F. 83° , sl. in A. und Chlf., wl. in W. und Lg., ll. in Mineralsäuren und daraus durch Alkali fällbar. Verliert sein Krystallwasser im Exsikkator, um es an der Luft allmählich wieder vollständig aufzunehmen, und schm. wasserfrei bei 116° . — Salze. Chlorplatinat, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. B. Man fügt konz. PtCl_4 -Lsg. zu der w. Lsg. der Base in konz. HCl. Orangegelbe Blättchen, die sich gegen 215 bis 220° zers. und beim Kochen in wss. Lsg. in das Salz $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{PtCl}_4$, amorphes, gelbes, unl. Pulver, übergehen. Pikrat $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. B. Beim Hinzufügen von Pikrinsäure zu der Lsg. der Base in w. W. Aus A. dünne, gelbe, glänzende

Nadeln, F. 172°. — *s.-o.-Tolyltriaxol*, $C_9H_9N_3 \cdot NC_6H_7$. B. In analoger Weise, wie die *p.-Verb.*, aus a) 5,3 g Monoformylhydrazid und 12 g Formyl-*o*-toluid, b) aus 5 g Diformylhydrazid und 6,05 g *o*-Toluidin und c) aus 10 g Diformylhydrazid und 15,3 g Formyltoluid. (Ausbeuten 71,51, bezw. 66% der Theorie.) Zur Reinigung des Rohprod. kocht man mehrere Stunden mit NaOH, sättigt mit CO_2 , verdampft zur Trockene und extrahiert mit Bzl. Aus W. unter Zusatz von Tierkohle Prismen, F. 104°, sl. in A. und in Chlf. Das Chlorplatinodpelsalz verwandelt sich, auch in der Kälte und bei Ggw. von konz. HCl, z. T. in das Tetrachlorplatotolyltriaxolsalz, $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$, gelbes, unl. Pulver, das man auch auf Zusatz von $PtCl_4$ zu einer sd., wss. Lsg. der Base erhält. Pikrat $C_9H_9N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$. B. Aus einer wss. Lsg. der Base mittels Pikrinsäure. Dünne Nadeln, F. 174°. — *s.-l.- α -Naphthyltriaxol*, $C_8H_7N_3 \cdot NC_{10}H_7$. B. a) Aus 3,7 g Monoformylhydrazid und 10,5 g Formyl- α -naphthylamin, b) aus 8 g Diformylhydrazid und 13 g α -Naphthylamin und c) aus 5 g Diformylhydrazid und 9,7 g Formyl- α -naphthylamin. (Ausbeute 63,48, bezw. 54% der Theorie.) Zur Reinigung der Rohprod. kocht man zunächst mit verd. HCl, dann mit NaOH, extrahiert mit Bzl. und reinigt mittels des Pikrats. Aus Bzl. weiße Krystalle, F. 120°, sl. in Bzl., A. und Chlf., swl. in W. und Lg. Das n. Platinsalz verwandelt sich z. T. in das Tetrachlorplatosalz, $(C_{12}H_9N_3)_2PtCl_4$, hellgelbes, unl. Pulver, das auch beim Kochen der salzsauren Lsg. der Base mit $PtCl_4$ entsteht. Pikrat $C_{12}H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. B. Auf Zusatz von Pikrinsäure zu der salzsauren Lsg. des Rohprod. Aus A. Krystalle, F. 164°. — *s.-l.- β -Naphthyltriaxol*, $C_8H_7N_3 \cdot NC_{10}H_7$. B. a) Aus 4 g Monoformylhydrazid und 13,5 g Formyl- β -naphthylamin, b) aus 8 g Diformylhydrazid und 13 g β -Naphthylamin und c) aus 10 g Diformylhydrazid und 19 g Formyl-naphthylamin. Zur Reinigung des Rohprod. kocht man mit verd. H_2SO_4 , filtriert, versetzt mit NaOH und kristallisiert aus Bzl. Sehr feine Krystalle, F. 160°, sl. in A., swl. in W. und Ä., ll. in SS., aus diesen Lsgg. durch Alkali fällbar. Das n-Platinsalz verwandelt sich z. T. in das Tetrachlorplatosalz, $(C_{12}H_9N_3)_2PtCl_4$, amorphes, gelbes Pulver. Pikrat $C_{12}H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. B. Auf Zusatz von Pikrinsäure zu der salzsauren Lsg. der Base. Aus A. sehr kleine Nadeln, F. 205°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 414—20. 19/5. Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH.

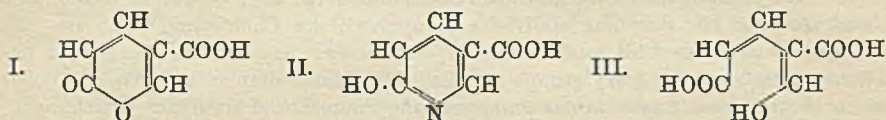
G. Young und W. H. Oates, *Beitrag zur Chemie der Triazole. 1-Methyl-5-hydroxytriaxole*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; s. C. 1901. I. 1169.) *Benzal-2-methylsemicarbazon*, $C_9H_{11}ON_3$, weiße Nadeln, ll. in h. W. und A. Durch konz. HCl wird es gespalten unter B. von Benzaldehyd. *3-Phenyl-1-methylhydroxytriaxol*, $C_9H_9ON_3$, entsteht bei der Oxydation von Benzalmethylsemicarbazon durch alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. ll. in W. und A. Acetylderivat, $C_{11}H_{11}O_2N_3$. Dasselbe Hydroxytriaxol entsteht auch durch Oxydation einer Mischung von Benzaldehyd und BRÜNING's Methylsemicarbazid mittels $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. — *3-Phenyltriaxol*,

$C_8H_7N_3 = C_6H_5 \cdot \overset{NH \cdot N}{\underset{C \text{---} N}{\text{C}}} > CH$, entsteht aus dem Hydroxytriaxol durch Phosphor-pentasulfid. Chloroplatinat, $(C_8H_7N_3)_2H_2PtCl_6$, orangefarbene Nadeln. Eine Lsg. des Phenyltriaxols in verd. HCl giebt mit KCNO eine weiße Fällung vom F. 146—147°, aus Bzl. + Lg. umkristallisiert. — *Cinnamal-2-methylsemicarbazon*, $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH : N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, weiße Nadeln, unl. in k. W., ll. in A. —

3-Styrenyl-1-methylhydroxytriaxol, $C_{11}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot C_2H_5 \cdot \overset{N \cdot N(CH_3)}{\underset{C \text{---} N}{\text{C}}} > COH$, aus dem Semicarbazon durch Eisenchlorid in alkoh. Lsg. Acetylderivat, $C_{13}H_{13}O_2N_3$, ll. in A., Ä., Bzl. — *m-Nitrobenzal-2-methylsemicarbazon*, $C_9H_{10}O_3N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, gelbe Nadeln. — *3-m-Nitrophenyl-1-methylhydroxytriaxol*,

$C_9H_9O_3N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\overset{N \cdot N(CH_3)}{\parallel}}{C} \longrightarrow N \rangle COH$, aus dem Semicarbazou durch $FeCl_3$. Es löst sich in verd. NH_3 mit gelber, in $NaOH$ mit roter Farbe. — *2-Phenyl-1-methylmercaptotriazol*, $C_9H_9N_3S = C_6H_5 \cdot \overset{\overset{N \text{---} N}{\parallel}}{C} \cdot N(CH_3) \rangle SH$, entsteht aus Benzoylmethylthiosemicarbazid durch Erhitzen. (J. Chem. Soc. London 79. 659—68. 3/6.) FAHRENH.

H. v. Pechmann, *Über Isocumalinsäure*. Löst man *Cumalinsäureester* (I.) in Ammoniak und kocht mit Natronlauge, so entsteht Oxynikotinsäure (II.); läßt man den Ester, oder auch Cumalinsäurechlorid, dagegen einige Zeit mit Ammoniak stehen, so bildet sich eine mit II. isomere Verb. $C_6H_6O_3N$ (seidenglänzende, rotstichige Nadeln; F. 230—234°), welche beim Kochen mit Pottasche Ammoniak abspaltet (also keinen Pyridinring enthalten kann) und zur *Isocumalinsäure*, $C_6H_4O_4$, verseift wird. Nadeln, die sich leicht rot oder violett färben; F. 170—180° unter Zers.; wird von Methylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur verestert. — Die Umwandlung



der Cumalinsäure über das Amid in die Isocumalinsäure dürfte darauf beruhen, daß zunächst die S. I. unter Wasseraufnahme in Formylglutakonsäure (III., tautomere Form) übergeht; aus dieser Verb. kann nun in verschiedener Weise 1 Mol. H_2O wieder abgespalten werden. Am wahrscheinlichsten ist es, daß sich diese Rk. zwischen den beiden Carboxylgruppen vollzieht; alsdann wäre die „Isocumalinsäure“ als *Oxymethylglutakonsäureanhydrid* (IV.) aufzufassen. Da dieser Körper mit Ammoniak



fast augenblicklich die Verb. $C_6H_6O_3N$ zurückliefert, welche in k. Soda unl. ist, so wird man letztere als „*Isocumalinsäureamid*“ oder *Aminomethylglutakonsäureanhydrid* (V.) ansprechen dürfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1406—8. 8/6. [15/5.] Chem. Lab. der Univ. Tübingen.) STELZNER.

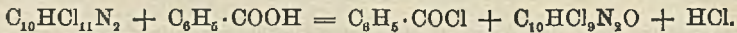
A. Tschitschibabin, *Über die Einwirkung von Benzylchlorid und Benzyljodid auf Pyridin*. Erhitzt man Benzyljodid oder Benzylchlorid mit Pyridin in zugeschm. Röhren bei 250—270°, so erhält man nach der Zers. des Reaktionsprod. mit Alkali außer anderen Prodd. ein Gemisch von α - u. γ -Benzylpyridin in einer Ausbeute von 40% der Theorie. In dem Reaktionsprod. mit Benzylchlorid herrscht das α -, in dem Reaktionsprod. mit Benzyljodid das γ -Benzylpyridin vor. Zu den Verss. verwendet man einen Überschuss von Pyridin, und zwar am besten auf 30 g Benzyljodid oder 16 g Benzylchlorid 12 g Pyridin. Bei der Oxydation des Gemisches der Benzylpyridine mit $KMnO_4$ in neutraler Lsg. erhält man Benzoësäure, in saurer Lsg. α - u. γ -Pyridincarbonsäure. Die beiden isomeren Benzylpyridine werden getrennt durch fraktionierte Fällung der alkoh. Lsg. mit einer alkoh. Lsg. von Pikrinsäure. Die das α -Benzylpyridin enthaltenden Proben werden aus Aceton u. darauf aus A. umkrystallisiert, die das γ -Benzylpyridin enthaltenden aus Bzl.

Das α -Benzylpyridin, $C_{12}H_{11}N$, ist eine Fl. vom Kp_{743} . 276°; D_4^{20} . 1,0670; D_4^{20} . 1,0536; unl. in W., sl. in A. und Ä.; sie hat einen citronenähnlichen, nicht

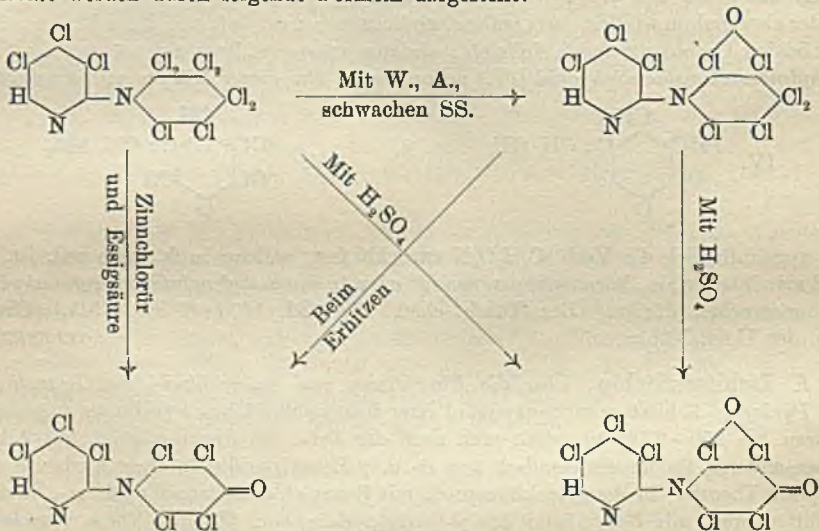
unangenehmen Geruch. Die Salze der Base werden durch W. zers. und krystallisieren schwierig. Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelbes, in h. W. l., in k. W. wl. Pulver vom F. 183°. — Das Pikrat, $C_{12}H_{11}N \cdot C_6H_5(NO_2)_2OH$, bildet glänzende, gelbe Krystalle (aus h. A.) vom F. 140°; es ist in h. Aceton, h. A., h. Essigester, h. Bzl. u. Chlf. ll., wl. in k. A., Bzl. u. Essigester.

Das γ -Benzylpyridin, $C_{12}H_{11}N$, ist eine Fl. vom Kp_{742} . 287°; D_4^{20} . 1,0756; D_4^{20} . 1,0614. Es ist in seinen Eigenschaften dem α -Benzylpyridin ähnlich. — $(C_{12}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; goldgelbe Blättchen vom F. 207°; weniger in h. W. l. als die gleiche Verb. des α -Benzylpyridins. — Das Pikrat bildet Nadelchen vom F. 136 bis 138°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 249—58. 13/5. Moskau. Lab. des landwirtschaftl. Inst.) LUTZ.

W. I. Sell und F. W. Dootson, *Die Chlorderivate des Pyridins. Teil VII. Einige Kondensationsprodukte.* Vf. beschreiben eine Reihe von Experimenten, welche die Bestimmung der Orientierung der Verb. $C_{10}HCl_{11}N_2$, erhalten durch Einw. von Chlor auf Pyridinhydrochlorid (J. Chem. Soc. London 75. 980; C. 99. II. 1055), zum Zweck haben. Die Substanz stellt das Hauptprod. der Chlorierung dar; sie läßt sich unverändert aus Chlf. und Aceton krystallisieren, zersetzt sich aber, wenn das Lösungsmittel eine Hydroxylgruppe enthält. Mit Benzoesäure u. anderen SS. liefert sie in theoretischer Ausbeute das entsprechende Säurechlorid nach der Gleichung:



Die Beziehungen zwischen der Mutterverb. u. einigen ihrer früher beschriebenen Derivate werden durch folgende Formeln dargestellt:



(Proceedings Chem. Soc. 17. 131. 31/5. [16/5].)

FAHRENHORST.

J. Gadamer, *Die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin und des Scopolamins zu *i*-Scopolamin.* — Die Arbeit schließt sich an frühere Veröffentlichungen (Arch. der Pharm. 236. 332; C. 98. II. 664; LIEBIG's Ann. 310. 352; C. 1900. I. 868) und an Unterss. anderer Forscher (WILL und BREDIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2777; C. 88. 1365. — HESSE, LIEBIG's Ann. 303. 75; C. 99. II. 992. — WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1534; C. 98. II. 354) an, welche, soweit deren Ergebnisse mit Vf. Beobachtungen im Zusammenhang stehen, besprochen werden.

Bekanntlich wird Hyoscyamin durch Alkalien in das inaktive Atropin (= i-Tropasäure-i-tropinester) übergeführt, wobei als Nebenrk. hydrolytische Spaltung beider Alkaloide zu i-Tropin und Tropasäure auftritt. Einen weiteren Beweis für die Inaktivität des bei dieser Inversion entstehenden Atropins erblickt Vf. in der von ihm gefundenen Thatsache, daß Hyoscyamin allein schon mit W. bei gewöhnlicher Temperatur in l-Tropasäure und inaktives Tropin hydrolytisch gespalten wird. Da hiernach Tropin als inaktiv im Hyoscyamin vorhanden sein muß, so kann bei der Inversion des letzteren zu Atropin nur die Tropasäure in Frage kommen. Hiermit stehen allerdings die von LADENBURG dargestellten d- und l-Atropine im Widerspruch. Diese Inversion kann als „Racemisierung“ aufgefaßt werden, indem die Racemnatur der aus Atropin dargestellten inaktiven Tropasäure von SCHLOSSBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1086; C. 1900. I. 1069) nachgewiesen ist. — Unter dem Einfluß von Basen wird also Hyoscyamin racemisiert (inaktiviert), aber auch teilweise in i-Tropin und l-Tropasäure gespalten. Hierbei ist das Lösungsmittel von Bedeutung; in wässriger Lsg. findet hauptsächlich hydrolytische Spaltung, in alkoholischer Lsg. Inaktivierung statt. Die schon mit W. allein sich vollziehende Spaltung wird durch die Ggw. einer stärkeren Base, z. B. Tropin (in wss. oder verd. alkoh. Lsg.), beschleunigt; gleichzeitig tritt aber dann auch Racemisierung zu Atropin und hydrolytische Spaltung desselben auf, infolgedessen die gewonnene l-Tropasäure erheblich schwächer links dreht. — In alkoh. Lsg. wird Hyoscyamin schon von selbst langsam, fast ohne hydrolytische Spaltung, zu Atropin invertiert, was durch Tropinzusatz beschleunigt wird. Die geeignetste Temperatur für die Racemisierung ist 5°, höhere Temperatur (15°) beschleunigt zwar, begünstigt aber auch die Spaltung.

In ganz ähnlicher Weise, wie Hyoscyamin verhält sich auch Skopolamin (= l-Tropasäureskopolinester), welches durch Inversion in i-Skopolamin übergeht und hydrolytisch in Tropasäure und Skopolin gespalten wird. In absolut alkoh. Lsg. hingegen bleibt Skopolamin, auch in Ggw. von Skopolin, unverändert (Racemisierung erfolgt erst durch Tropinzusatz).

Diese Vorgänge erklären zum Teil, warum in jungen Belladonnawurzeln nur Hyoscyamin, in älteren daneben auch Atropin enthalten ist, warum die Wurzel von *Scopolia atropoides* normales drehendes und inaktives Skopolamin, die Samen von *Hyoscyamus niger* nur aktives Skopolamin enthalten. Die in den Solanaceen vorkommenden Basen sind anfangs optisch aktiv und werden im Laufe der Zeit durch „Autoracemisierung“ zum Teil inaktiv.

Autohydrolyse: Hyoscyamin und Atropin sind in k. W. wl., mehr in h. W., ohne daß sich beim Erkalten Base wieder ausscheidet. Letzteres kommt daher, daß die h. bereiteten Lsgg. im wesentlichen tropasäures Tropin enthalten. Schon beim Umkrystallisieren der Basen aus verd. A. findet diese Spaltung statt. Für die Gewinnung von Atropin aus Hyoscyamin (u. auch von i-Skopolamin aus l-Skopolamin) sind demnach zur Erzielung einer guten Ausbeute Vorsichtsmaßregeln nötig. Vf. empfiehlt folgende Vorschrift: Man läßt eine mit NaOH (0,03 g) versetzte Lsg. der betreffenden Base (1 g) in absolutem A. (15 g) bis zur Inaktivität bei 5° stehen (ca. 24 Stdn.), leitet dann CO₂ ein, engt die Alkaloidlg. nach Absaugen des Carbonats schnell im Vakuum ein und scheidet die inaktive Base durch W. ab. Längere Berührung des Alkaloids mit verd. A. ist möglichst zu vermeiden.

Experimenteller Teil. Als Ausgangsmaterial diente ein sehr reines, aus *Hyoscyamus muticus* dargestelltes Hyoscyamin, welches infolge einjährigen Stehens in offenen Schalen zu ca. 50% in Atropin umgewandelt worden war; ferner ein sehr reines Hyoscyamin MERCK. Das Drehungsvermögen des Hyoscyamins dürfte über -27° liegen. Vf. beschreibt die Verss., welche zur Feststellung obiger Thatsachen geführt haben. Die Inversion des Hyoscyamins zu Atropin durch Alkalien (oder Basen) liefs sich polarimetrisch verfolgen, und die gleichzeitig auftretende hydrolytische

Spaltung durch Titration des verbrauchten NaOH mit $\frac{1}{100}$ n.-H₂SO₄ (Jodeosin als Indikator) bestimmen. (Fortsetzung folgt). (Arch. der Pharm. 239. 294—320. 25/5. [1/4.] Marburg. Pharm. chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

H. G. Madan, *Über die kolloidale Form des Piperins mit besonderer Berücksichtigung ihrer optischen Brechung und Dispersion*. Vf. prüfte die Bedingungen, unter welchen krystallisiertes Piperin in seine kolloidale Form übergeht. Erhitzt man Piperin auf seinen Schmelzpunkt 135°, so bildet es beim Abkühlen eine harzartige M., welche von selbst im Lauf einiger Monate, schnell und vollständig aber beim Erhitzen auf 100° in die krystallisierte Form sich zurück verwandelt. Erhitzt man aber Piperin eine Stunde auf 180°, so erhält man ein kolloidales Prod., welches weder durch Erhitzen, noch durch jahrelanges Stehen die krystallinische Form zurückbildet.

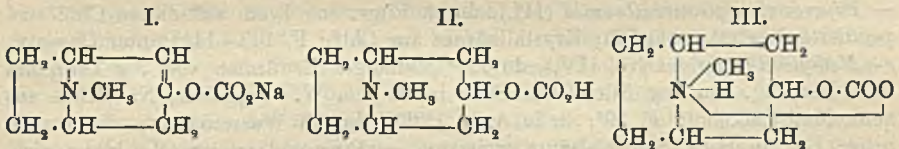
Vf. haben die Brechungsindizes des kolloidalen Piperins für einige der wichtigsten Spektrallinien bestimmt. Die Refraktion ist sehr hoch ($\mu_D = 1,684$), und die Dispersion so bedeutend, daß das sichtbare Spektrum fast viermal so lang ist als das durch ein Flintglasprisma vom gleichem Brechungswinkel hervorgebrachte. Der Koeffizient der Dispersion ist 0,142, während er bei CS₂ nur 0,057 ist. (Proceedings Chem. Soc. 17. 127. 3/6. [31/5.]) FAHRENHORST.

H. Linke, *Über das Verhalten der mit Formaldehyd versetzten Schwefelsäure zu einigen organischen Körpern, speziell zu den Alkaloiden*. Vf. brachte je 5 Tropfen des MARQUIS'schen Reagens, einer Mischung aus 2 Tropfen käuflichen Formalins mit 3 ccm H₂SO₄, auf einem Uhrgläschen mit der zu prüfenden Substanz zusammen und beobachtete die bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° entstehende Färbung. — Cocain, Pilocarpin, Cantharidin, Eserin, Coffein: weder k. noch w. eine Rk. Colchicin: goldgelbe, nach einiger Zeit verschwindende Färbung, die auch mit reiner H₂SO₄ auftritt. Hydrastinin: grünlichgelbe Färbung, im übrigen wie Colchicin. Strychnin: k.: keine Rk., w.: vorübergehend grünbraun. Atropin: k.: bräunlich, w.: schmutzig grünlichgraubraun. Homatropin: k.: keine Rk., w.: braun. Scopolamin: k.: eine vorübergehende, ins Orange spielende, goldgelbe, w.: eine braunschwarze Färbung. Veratin: k.: gelbbraun, w.: rötlichbraun. Digitalin (älteres Präparat von BOEHRINGER & SÖHNE): k.: ziegel- bis weinrot, w.: dunkelweinrot; ein anderes, von MANNICH untersuchtes Präparat färbte sich in der Kälte orange, in der Wärme bräunlich. Morphin: k.: zuerst pfirsichrot, dann violett, w.: grauschwarz; schöne und scharfe Rk. Apomorphin: k.: zuerst violett, dann über rostrot in tintig schwarzblau, w.: grünlichschwarz. Codein: k.: veilchenblau, w.: braunschwarz; prachtvolle, sehr scharfe Rk. Tinctura opii spl.: schön bordeauxrot. Heroin: wie Morphin. Salicylsäure und deren Verb.: k.: rosa, bis ins lebhaft Rosenrote fortschreitende, beständige Färbung, w.: sofort purpurrot. Resorcin: k. und w.: zuerst gelb, dann rötlich, schließlicb orangerot. Phloroglucin: direkt rot. Kreosot: dunkelblut-, später schwarzrot. Benzoësäure: keine Rk. Zimmtsäure: k.: rötlichbraun, w.: dunkelbraun. Naphtalin: w.: stahlgraublaues Häutchen. Naphtol: k.: gelb, dann schmutziggrün. Aceton: k.: reinbraun. Thymol: k.: gelblich, w.: rosa. Benzol: braune Ausscheidung; sehr empfindliche Rk. Toluol: dunkelbraune Ausscheidung; der Toluoldampf ruft bereits die B. eines samtartigen, kirschrot-fleischfarbenen Häutchens hervor. Xylol: k.: orangerote Ausscheidung. Benzin, Ph. G. IV: keine Rk.; durch das MARQUIS'sche Reagens läßt sich noch weniger als $\frac{1}{10}$ % Handelsbenzol im offizinellen Petroleumbenzin nachweisen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 11. 258—62. [2/5.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Richard Willstätter u. Adolf Bode, *Überführung von Tropinon in r-Cocain*. Nachdem vor Kurzem WILLSTÄTTER und IGLAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33.

1170; C. 1900. I. 1164) die Umwandlung von Cocaïn in Atropin durch Oxydation des Ecgonins zu Tropinon u. Reduktion des Ketons zum Tropin verwirklicht haben, ist den Vf. nunmehr auch der umgekehrte Prozeß, der Aufbau eines *inaktiven Cocaïns* aus dem Tropin gelungen.

Tropinnatrium (WILLSTÄTTER und BODE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 411; C. 1900. I. 556) nimmt bei der Einw. von trockener CO_2 auf die Suspension des Salzes in Ä. ein Mol. CO_2 auf (vorteilhaft läßt man Na in Drahtform und CO_2 zugleich auf das Keton einwirken). Reduziert man nun das abgeschiedene rohe *tropinon-carbonsaure Natrium* (I.) mit NaHg in kalt gehaltener, schwach salzsaurer Lsg., so läßt sich das Reduktionsprod. durch fraktionierte Krystallisation der Chlorhydrate aus alkoh. Lsg. in das II. Salz des Ecgonins u. das wl. eines Isomeren (Hauptprod.) trennen, welches die CO_2H -Gruppe nicht an ein C-Atom, sondern an den Sauerstoff des ψ -Tropins gebunden enthält. Diese ψ -Tropin-o-carbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$, II. oder III. — glasglänzende, sechsseitige, monokline Tafeln, F. (wasserfrei) 201 bis

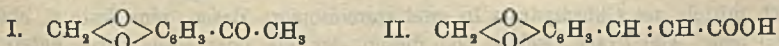


202° (Zers.). Chlorhydrat, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$, monosymmetrische Tafeln (aus A.), F. (wasserfrei) 239° (Zers.). Goldsalz, Nadeln, F. 174—175° — gleicht in ihrem Habitus und vielen Eigenschaften dem Ecgonin, sie unterscheidet sich aber von diesem sowie dem α -Ecgonin dadurch, dafs sie sich nicht esterifizieren läßt; ihre beträchtliche Beständigkeit ist wohl durch die betainartige Bindung der Amido- und Carboxylgruppe zu erklären.

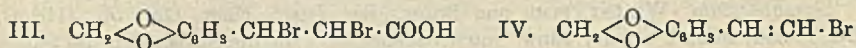
Worauf die B. des als Nebenprod. bei der Reduktion des tropinoncarbonsauren Natriums auftretenden inaktiven Ecgonins — es handelt sich wahrscheinlich um die racemische Modifikation des d-Ecgonins — zurückzuführen ist, ob darauf, dafs das Tropinonatrium als Ketosalz reagiert u. so die B. einer β -Ketosäure veranlaßt hat, oder aber auf einen Vorgang, der demjenigen bei der B. der Camphocarbonsäure ähnlich ist, oder schliesslich auf teilweise Umlagerung der O-Carbonsäure in die C-Carbonsäure unter dem Einflusse von Alkali, das ist noch nicht entschieden.

r-Ecgonin, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, luftbeständige, rhombenförmige Krystalle (aus A.), F. 251° (Zers.). Chlorhydrat, feine Nadeln, $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthaltend; F. 149° (Aufschäumen). Aurat, spielförmige Nadeln, F. 213° (zers.). *Methylester*, Nadeln (aus Essigester), F. 125°; Jodmethylat, Nadeln, F. 182°. Die Konstitution des synthetischen Ecgonins ergibt sich aus dem Verhalten dieses Esterjodmethylats, das bei der Einw. von Alkalien dieselbe Cykloheptatriëncarbonsäure vom F. 55° liefert, wie die bekannten Esterjodmethylate (EINHORN u. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1490). — *r-Cocaïn*, sechsseitige Blättchen (aus Lg.); F. 80°. Giebt ein wl. Nitrat. Chlorhydrat, rautenförmige und sechseckige Täfelchen (aus A.), F. 194° (Zers.). Das synthetische Präparat wirkt auf die Zunge wie natürliches Cocaïn. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1457—61. 8/6. München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

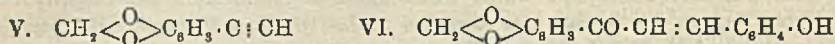
W. Feuerstein u. M. Heimann, *Synthese des Acetopiperons*. Das von JOBST und HESSE (LIEBIG'S Ann. 199. 35) aus der Kalischmelze des Paracotoins isolierte „*Paracumarhydrin*“, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$, erhielten CIAMICIAN u. SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2989; C. 92. I. 89) durch Oxydation von Protocoteïn mit KMnO_4 u. erkannten es als *Acetopiperon* (*Acetobrenxcatechinmethylenäther*) (I.). Die Synthese dieser Verb.



gelang wie folgt: Piperonylakrylsäure (II.) gab mit Brom das Dibromid (III.); dieses liefs sich mit Sodalg. in Methylendioxybromstyrol (IV.) überführen, aus welchem nach dem Verfahren von NEF (LLEBIG's Ann. 308. 268; C. 99. II. 939) Piperonylacetylen (V.) erhältlich war; das Ag-Salz des letzteren ging dann beim Erwärmen



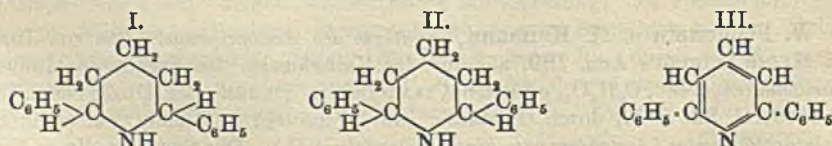
mit A. u. wenig Salzsäure in Acetopiperon (I.) über. — Die *Piperonylakrylsäure* (II.; F. 239°; vgl. LORENZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 757; PERKIN, J. Chem. Soc. London 59. 153) wandelt sich durch sechsständiges Kochen mit der zehnfachen Menge 4%ig.



alkoh. Salzsäure in ihre Ester um. — *Methylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Tafeln aus verd. Methylalkohol; F. 68—69°. — *Äthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Nadeln; F. 67—68°; ll. aufser in W. — *Piperonylakrylsäuredibromid* (III.), durch Einw. von Brom auf die in Chlf. suspendierte S. glatt erhältlich; Krystallkörner aus Chlf.; F. 143—144° unter Gasentw. — *Methylendioxybromstyrol* (IV.), durch $\frac{1}{2}$ ständiges Erwärmen von 7 g Dibromid mit einer Lsg. von 5 g calcinierter Soda in 20 ccm W. dargestellt; Nadelchen aus verd. Methylalkohol; F. 59°; ll. in A., Ä.; flüchtig mit Wasserdampf; riecht anisartig; Lsg. in konz. Schwefelsäure violettrot. — *Piperonylacetylen* (V.) bildet sich, wenn man 1 Mol.-Gew. Methylendioxybromstyrol mit 3 Mol.-Gew. Stangenkali unter Zusatz von wenig A. 10 Stunden auf 125—130° erwärmt. — Ag-Salz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$. Gelber, voluminöser Nd.; gab durch kurzes Erwärmen mit wenig A. *Acetopiperon* (I.). Angenehm riechende Blättchen aus verd. A.; F. 87—88°; wl. in W.; sl. in A. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelbe, leicht zers. Blättchen aus A.; F. 113°. — *2-Oxybenzalacetopiperon* (VI.) bildet sich, wenn man eine Lsg. von 1,5 g Acetopiperon und 1,3 g Salicylaldehyd in 15 g A. mit 1,2 g 50%ig. Natronlauge versetzt und nach 24 Stdn. den ausgeschiedenen, orangefarbenen Krystallbrei des Na-Salzes mit Salzsäure zerlegt; gelbe Nadeln aus A.; F. 162—163°; Lsg. in konz. Schwefelsäure orangerot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1468—72. 8/6. [2/5.] Chemieschule Mülhausen i. E.)

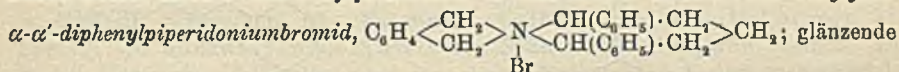
STELZNER.

M. Scholtz, *Über stereoisomere α - α' -Diphenylpiperidine*. Das durch Reduktion von α -Methyl- α' -phenylpyridin gewonnene α -Methyl- α' -phenylpiperidin besteht aus zwei inaktiven Stereoisomeren, von denen jedes in zwei optisch-aktive Komponenten spaltbar ist (SCHOLTZ, MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2842; C. 1900. II. 1117). Bei dem α - α' -Diphenylpiperidin waren, analog wie beim α - α' -Dimethylpiperidin (MAROUSE, WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2525; C. 99. II. 776), zwar ebenfalls zwei inaktive Formen (*cis*- u. *trans*-) zu erwarten; von diesen sollte aber, wegen der Gleichheit und symm. Stellung der Substituenten, nur die *trans*-Form (I.) spaltbar sein, während die *cis*-Form (II.) vom Typus der Mesoarcsäure nicht spaltbar sein sollte. In der That gab das bei der trockenen Dest. von Cinnamylidenacetophenonoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entstehende α - α' -Diphenylpyridin (III.) bei der Reduktion mit Na u. A. ein fl. α - α' -Diphenylpiperidin,



das sich mittels des Chlorhydrats in zwei stereoisomere Basen, eine feste u. eine fl., zerlegen liefs. Die Frage, welche von diesen der *cis*- oder *trans*-Form entspricht,

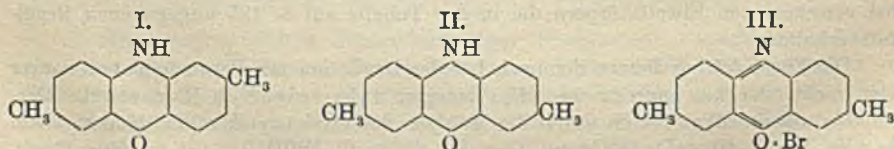
mufs jedoch zur Zeit noch offen bleiben, da aus der festen Base zwar ein gut kristallisierendes *d*-Tartrat und *d*-Camphersulfonat erhältlich waren, die aus diesen Salzen regenerierte Base sich jedoch als inaktiv erwies, und auch das fl. Iso- α - α' -diphenylpiperidin nicht spaltbar war. Möglicherweise liegen jedoch im weinsäuren u. camphersulfosauren α - α' -Diphenylpiperidin partiell racemische Verbb., bezw. Gemische von *d*-weinsaurer oder camphersulfosaurer *d*- u. *l*-Base vor. — *Trennung der beiden α - α' -Diphenylpiperidine.* Die nach beendeter Einw. von Na und A. auf α - α' -Diphenylpyridin gewonnene Lsg. wird mit konz. Salzsäure versetzt, vom Kochsalz abfiltriert und eingedampft. Durch fraktioniertes Krystallisieren des Rückstandes aus W. erhält man schliesslich zwei Chlorhydrate vom F. 316° u. 218°. Das erstere, weniger l. Salz giebt bei der Zerlegung mit Kali das feste α - α' -Diphenylpiperidin, das letztere Salz dagegen das fl. Iso- α - α' -diphenylpiperidin. — *α - α' -Diphenylpiperidin.* Durchsichtige, nach GEPPEL asymmetrische Krystalle; F. 71°; $K_{P_{15}}$, 206—207°; $K_{P_{700}}$, 367 bis 368° (korr.) unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes; sll. in Ä.; wl. in A. — Chlorhydrat; F. 316°; in A. viel leichter l. als in W.; 100 g der bei 25° gesättigten wss. Lsg. enthalten 0,85 g Salz. — Bromhydrat. Nadeln aus W.; F. 295°; die wss. Lsg. enthält bei 25° 0,9% Salz. — Jodhydrat. Prismen aus W.; F. 248°; die wss. Lsg. enthält bei 25° nur 0,12% des Salzes. — Sulfat, $C_{17}H_{19}N \cdot H_2SO_4$. Tafeln aus Wasser; F. 255°; die wss. Lsg. enthält bei 25° 6,31% Salz. — Pikrat, $C_{17}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus A., F. 212°; ll. in W., A. — Bitartrat, $C_{17}H_{19}N \cdot C_4H_6O_6$. Nadeln aus A. und Ä.; F. 205°; sll. in W., A. — *d*-Camphersulfonat, $C_{27}H_{35}O_4NS$. Glänzende Tafeln aus W.; F. 114°. — Benzoylverb., $(C_6H_5)_2C_2H_3N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Sternförmig gruppierte Prismen aus A. und W.; F. 137°; sll. in A., Ä. — Durch kurzes Kochen mit *o*-Xylylenbromid in Chlf. liefert die Base das *o*-Xylylen-



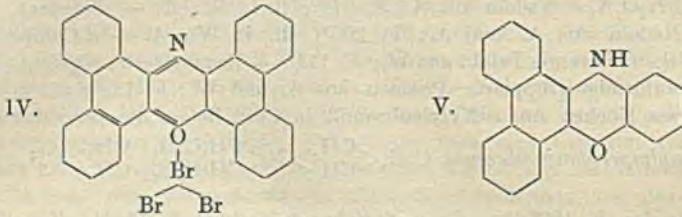
Nadeln aus A.; F. 190°. — *Iso- α - α' -diphenylpiperidin*, $C_{19}H_{17}N$. Ziemlich dickfl. Öl; $K_{P_{15}}$, 204—205°; D_4^{20} , 1,0659°. — Chlorhydrat. Nadeln aus W.; F. 218°; 100 g der bei 25° gesättigten wss. Lsg. enthalten 3,02 g Salz. — Bromhydrat. Tafeln aus W.; F. 258°; die wss. Lsg. enthält bei 25° 1% des Salzes. — Jodhydrat. Tafeln aus W.; F. 257°; die wss. Lsg. enthält bei 25° 0,75% des Salzes. — Sulfat, $C_{17}H_{19}N \cdot H_2SO_4$. Glänzende Blättchen aus A.; F. 192°; sll. in W. — Pikrat, Bitartrat und Camphersulfonat sind ölig. — Benzoylverb., $C_{21}H_{23}ON$. Rhombische Tafeln aus A.; F. 115°; ll. in A., Ä. — *o*-Xylyleniso- α - α' -diphenylpiperidoniumbromid, $C_{26}H_{23}NBr$. Nadeln aus A.; F. 135°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1616—23. 8/6. [22/5.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

STELZNER.

F. Kehrman, *Über Azoxoniumverbindungen.* Aus *Homobrenzkatechin*, $(CH_3)_4 \cdot C_6H_3(OH)_2$,^{1,2} und *o*-Amino-*m*-kresol, $(CH_3)_4C_6H_3(NH_2)(OH)$,² erhält man bei 250 bis 260° ein Gemisch von zwei isomeren *Dimethylphenoxaxinen*; von letzteren dürfte die bei 179° schm. Verb. das 2,6-Dimethylderivat (I.), das bei 204—205° schm. Isomere dagegen das 3,6-Dimethylderivat (II.) sein. Durch Einw. von $FeCl_3$ oder Brom in A., bezw. Bzl. werden diese Oxazine zu Azoxoniumsalzen oxydiert. Behandelt man die Verb. II. mit Brom in Bzl., so scheidet die violett gewordene Fl. das 3,6-Dimethylphenoxazoniumbromid (III.) als violettes, in angesäuertem W. mit rotvioletter



Farbe l., krystallinisches Pulver ab; konz. Schwefelsäure l. mit blauvioletter, auf Zusatz von Wasser kaum merklich rotstichiger Nüance; demnach existiert nur eine Salzreihe der Verb. — Pikrat, $C_{20}H_{14}O_8N_4$. Rotviolettes, krystallin. Pulver; kl. in W. — Das Phenoxazin selbst wird in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Pikrinsäure durch Brom zum *Phenoxazoniumpikrat*, $C_8H_4 \left\langle \begin{array}{c} N \\ O \end{array} \right\rangle [O \cdot C_6H_4(NO_2)_3] \cdot C_8H_4$, oxydiert; äußerst unbeständiges, ziegelrotes Krystallpulver. — Die beiden, zum dreiwertigen N-Atom p-ständigen H-Atome dieser Verb. lassen sich leicht durch Aminreste unter Bildung von Oxazin-farbstoffen ersetzen. Das *3-Anilinphenoxazoniumchlorid* ist ein fuchsinroter, das *3,6-Dianilinphenoxazoniumchlorid* ein grünblauer, ähnlich dem Capriblau anfärbender Körper. — Das Phenanthroxazin (BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 533; C. 1901. I. 733) wird von Brom in Nitrobenzol zum *Phenanthraxoxoniumperbromid* (IV.) oxydiert; dunkelblaue, kupferglänzende Krystallblätter. — Durch Kondensation von Phenanthrenchinon mit o-Aminophenol in Eg. erhielt der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 344; C. 95. I. 745) einen farblosen Körper, welcher sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe l.; da hierbei gleichzeitig ein Teil des o-Aminophenols zu *Triphendioxazin*, $C_8H_4 \left\langle \begin{array}{c} N \\ O \end{array} \right\rangle C_8H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ N \end{array} \right\rangle C_8H_4$, oxydiert wird, so dürfte die farblose Verb. nichts anderes als *Phenanthrophenoxazin* (V.) sein. — Auch der vor 10 Jahren



bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf in Eg. gel. *Thymoläthyläther*, $(CH_3)_3 \cdot [(CH_3)_2CH] \cdot C_8H_3(OC_2H_5)^1$, von KEHRMANN und MESSINGER beobachtete Körper (goldglänzende, blaue, vierseitige Tafeln) ist wahrscheinlich ein Azoxoniumderivat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1623—26. 8/6. [12/5.] Chem. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

Adolf Jolles, Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper. Im Anschlusse an seine früheren Arbeiten über die Oxydation von Purinkörpern und anderen Stoffen mittels Kaliumpermanganat untersucht Vf. das Verhalten verschiedener Eiweißstoffe bei dem gleichen Oxydationsverfahren. Zu diesem Zwecke wurden 0,4—0,6 g der betreffenden Substanz, deren N-Gehalt zuvor ermittelt worden war, mit verd. H_2SO_4 erwärmt u. eine ca. 0,4%ige Kaliumpermanganatlsg. bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung zugesetzt; dann wurde die Fl. mit ganz wenig Oxalsäure entfärbt, mit NaOH neutralisiert und auf 500 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden verwendet: 100 ccm zur Bestimmung des durch Bromlauge erhältlichen N (aus NH_3 + Harnstoff) [„volumetrischer N“], 100—200 ccm zur Bestimmung des gebildeten Harnstoffs und 100 ccm nach vorausgehender Beseitigung des NH_3 und des Harnstoffs zur Erzeugung des Phosphorwolframsäurend. (Methylamin, Diaminosäuren, Glykokoll), in welchem ebenso, wie im Filtrate von demselben der N-Gehalt ermittelt wurde. Auf diese Weise wurden bei verschiedenen Eiweißkörpern die in der Tabelle auf S. 135 angegebenen Resultate erhalten.

Die Eiweißkörper liefern demnach bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lsg. nicht oder nur spurenweise NH_3 , dagegen sehr reichlich Harnstoff. Derselbe wurde in allen Fällen durch die Analyse des Oxalats sicher identifiziert. Nun hat Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2119; C. 1900. II. 431. — Ber. Dtsch.

chem. Ges. 33. 2834; C. 1900. II. 1101. — Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 386; C. 1901. I. 679) gezeigt, daß nur der N von CONH₂, bez. CONH-Gruppen unter den obigen Bedingungen in Harnstoff übergeht. So liefert z. B. Glykokoll und Asparaginsäure keinen Harnstoff, dagegen giebt die Hippursäure ihren ganzen N und das Asparagin die Hälfte seines N als Harnstoff ab; ebenso erhält man aus Purinkörpern den N nur dann als Harnstoff, wenn sie nicht methyliert sind, d. h. die CONH-Gruppe nicht

	In Prozenten der Substanz					In Prozenten des Gesamt-N			
	Gesamt-N	Volumetr. N	Harnstoff-N	N im Phosphorwolframnd.	Filtrat-N	Volumetr. N	Harnstoff-N	N im Phosphorwolframnd.	Filtrat-N
Kryst. Eialbumin	14,98	11,86	11,80	3,12	—	79,17	78,77	20,82	—
Kryst. Serumglobulin	15,94	12,06	12,00	3,93	—	75,65	75,28	24,65	—
Kryst. Serumalbumin	16,04	13,01	12,97	3,18	—	81,10	80,86	19,82	—
Oxyhämoglobin	16,91	15,44	15,43	1,50	—	91,30	91,24	8,87	—
Casein	15,30	11,20	11,12	3,90	—	73,20	72,67	25,49	—
Fibrin	16,64	7,52	7,56	4,09	4,87	45,19	45,43	24,57	24,62
Vitellin aus Eigelb	15,30	12,04	11,96	3,21	—	78,69	78,16	20,98	—
Vitellin aus Pflanzen	17,68	8,18	8,22	3,23	6,19	46,26	46,44	18,32	35,01

in CONCH₃ übergeführt ist. Es muß somit in den Eiweißkörpern ein großer, ja überwiegender Anteil des N in CONH-Gruppen stehen. Die B. von Harnstoff aus Eiweiß unter den obigen Bedingungen besitzt auch physiologisches Interesse, da es bisher stets nur gelang, sehr geringe Mengen von Harnstoff aus dem Eiweiß extra corpus zu gewinnen, und zwar entweder durch hydrolytische Spaltung, der bei der Eiweißzersetzung erhaltenen Basen (DRECHSEL) oder aber aus dem Eiweiß selbst durch Oxydation mit Permanganat in Ggw. von NH₃ (HOFMEISTER). Aus den Eiweißbasen stammt in den obigen Verss. der Harnstoff nicht, da die ersteren bei diesem Verf. keinen Harnstoff liefern, und da sich überdies im Phosphorwolframnd. stets Histidin und Lysin, einige Male auch Arginin nachweisen ließen.

Entsprechend den in der Tabelle enthaltenen Zahlen lassen sich die bisher untersuchten Eiweißkörper nach ihrem Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lsg. in drei Gruppen einteilen: I. Oxyhämoglobin; giebt von seinem Gesamt-N ca. 90% als Harnstoff, den Rest in durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stoffen ab; II. Eialbumin, Serumalbumin, Serumglobulin, Casein, Vitellin aus Eigelb; liefern ca. 70–80% ihres Gesamt-N in Form von Harnstoff, den Rest in Form von durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen; III. Fibrin und Vitellin aus Pflanzen; geben von ihrem Gesamt-N nur ca. 40–50% als Harnstoff, ca. 30% als Stoffe, die durch Phosphorwolframsäure fällbar sind, und weitere 20–30% als Substanzen ab, die durch jene S. nicht gefällt werden. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 361–92. 4/6. [1/4.] und Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1447–48. 8/6. [29/4.] Wien. Chem. mikrosk. Lab. von Dr. M. u. Dr. A. JOLLES.) BURIAN.

J. Habermann und R. Ehrenfeld, *Über Proteinstoffe. Einwirkung des naszierenden Chlors auf Casein.* Casein (100 g), in 5%iger KOH (700 ccm) gel. u. mit Kaliumchlorat (50 g) versetzt, giebt beim Einleiten von HCl-Gas nach der anfänglichen Koagulation zunächst einen gelben Kuchen, schliesslich eine gelbe Lsg. Aus der letzteren wird durch W. ein flockiger, weißer Nd. gefällt. Derselbe ist l. in h. W.

und wird aus dieser Lsg. durch verd. HCl gefällt; auch in b. A. unter Zusatz von HCl ist er l. Beim Stehen an der Luft bräunt sich die Substanz und wird unl. in W. und A. Zus.: 43—44% C, 5,1—5,9% H und 13,3—14,0% Cl. Bei der Zers. mit HCl und Zinnchlorür liefert der Körper Glutaminsäure, bei der Behandlung mit Brom und W. unter Druck Bromanil und Bromoform, bei der Kalischmelze Phenol. Trotz der energischen Oxydation steht die Substanz also den Eiweißkörpern noch nahe. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 467—75. 4/6. [14/4.] Brünn. Lab. f. allgem. und analyt. Chem. d. techn. Hochschule.)

BURIAN.

Physiologische Chemie.

R. Kolkwitz, *Atmung ruhender Samen*. Vf. berichtet über eine Reihe von Unterss., die mit Hilfe eines App., der die exakte Messung kleiner CO₂-Mengen ermöglichte, und dessen Beschreibung an anderer Stelle erfolgen soll, an Gerstenkörnern angestellt wurden. Körner mit mittlerem Wassergehalt (11—15%) schieden pro Tag u. kg. nur $\frac{1}{3}$ bis $1\frac{1}{2}$ mgr CO₂ aus, durch Erhöhung der Feuchtigkeit stieg die CO₂-Abgabe rasch (bei 33% W., ca. 2 g) und vergrößerte sich noch wesentlich bei Temperatursteigerung und Sauerstoffzufuhr. Der Embryo atmete etwa 3mal stärker wie das Endosperm, das demnach wahrscheinlich widerstandsfähiger ist. Grobes Zerschroten der trocknen Körner bewirkte Zunahme der Atmung. Die Atmungsthätigkeit hört bei noch weiter zerkleinertem Schrot auch nach längerem Erhitzen des groben Mehls auf 100° oder nach Übergießen mit absolutem oder 96%ig. A. nicht auf. Wird mit W. befeuchtet, das mit Toluol geschüttelt war, so tritt energische Atmung ein, bei Anwendung von Thymolwasser gelingt der Vers. nicht. Sublimat tötet alles ab, ohne jedoch eine unbedeutende CO₂-Abgabe zu verhindern. Die Verss. ergaben danach eine sehr große Lebensfähigkeit des ruhenden Plasmas. Vf. erinnert an die von HAIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3555; C. 1901. I. 331) festgestellte CO₂-Abgabe von Eiweiß, das aus dem Prefsaft des energisch atmenden Kolbens von *Arum maculatum* mittels A. abgeschieden war, und verweist auch auf die Zymasestudien BUCHNER's. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 19. 285—87. Berlin. Bot. Inst. d. Univ. und Kgl. Landw. Hochschule.)

MACH.

A. Étard, *Untersuchung über die chemische Natur der Gewebe*. In allen Fällen besitzt das Protoplasma, so verschieden und eigenartig es sein kann, Albuminoide, welche immer im Mittel 16% N enthalten. Vf. nennt diese Stoffe *Protoplasmide*. Wenn man entkalktes Knochengewebe mit Schwefelsäure behandelt, so erhält man eine Reihe von hydrolytischen Prodd., unter denen Vf. Glykokoll und Leucin fand. (Ann. Inst. Pasteur 15. 398—408. 25/5.)

PROSKAUER.

Olof Hammarsten, *Untersuchungen über die Gallen einiger Polartiere I. Über die Galle des Eisbären*. Vf. untersuchte die (in einem großen Überschuss von 96%igem A. aufgefangene) Mischgalle mehrerer auf schwedischen und dänischen Expeditionen erlegter Eisbären. Der durch den A. erzeugte Nd. wurde abfiltriert und nur das alkoh. Filtrat untersucht. Dasselbe enthält drei Farbstoffe; wenig Bilirubin, etwas mehr Urobilin, hauptsächlich aber einen noch nicht eingehender studierten, braugelben Farbstoff.

Ferner findet sich in der Eisbärengalle eine S-haltige, organische Substanz. Dampft man nämlich die alkoh. Lsg. der ersteren ein, so resultiert ein Rückstand, der nur teilweise wieder in A. l. ist, und der in A. unl. Teil des letzteren liefert beim Veraschen H₂SO₄. Der in A. gel. Teil giebt beim Eindampfen wieder einen in A. unl. S-haltigen Anteil u. s. w. Die in A. unl. Substanz enthält weder Sulfate, noch Ätherschwefelsäuren, noch Taurin; da ihre wss. Lsg. durch HCl gefällt wird,

so ist sie als Alkaliverb. einer S-haltigen, organischen S aufzufassen. Man kann die Substanz auch als flockigen Nd. erhalten, wenn man die Lsg. der Galle in 96% ig. A. mit viel absol. A. verd. Reiner wird die Substanz gewonnen, wenn die bei niedriger Temperatur eingetrocknete Gallenlsg. in möglichst wenig absol. A. gel. und mit Aceton gefällt wird. Der Körper ist l. in absol. A., wird aber aus der alkoh. Lsg. durch sehr viel A. gefällt und ist dann nicht mehr vollständig in A. wieder l. Die was. Lsg. wird durch CuSO_4 , Bleiacetat und ZnCl_2 , die alkoh. Lsg. durch CdCl_2 gefällt. Die Substanz enthält ca. 1,57% S und 1,19% P. Ob es sich hier um einen einheitlichen S- und P-haltigen Stoff oder um ein Gemenge eines S-haltigen Körpers mit Lecithin handelt, ist noch unentschieden; vielleicht ist die Substanz mit dem Jecorin oder dem Protagon verwandt. — Die aus der eben beschriebenen Alkaliverb. durch HCl erhaltene freie S. ist wl. in HCl, ll. in W. und A., wird aber allmählich unl. auch in diesen Lösungsmitteln; dagegen ist sie ll. in Chlf. und Bzl., wl. in Ä. Sie reduziert alkal. Cu-Lsg., giebt nicht die PETTENKOFER'sche Rk. und enthält 1,41% S und 1,04% P.

Die Eisbärengalle enthält auffallend viel in A.-Ä. l. Stoffe. Dieselben lassen sich in einen Ä.-löslichen und einen Ä.-unlöslichen Teil zerlegen. Der letztere, in welchem sich die gallensauren Salze befinden, hat ein Verhältnis von N : S, welches einem Gemenge von (63 Tln.) Taurocholat und (37 Tln.) Glykocholat entspricht. Glykocholsäure war indessen gar nicht wirklich vorhanden: bei der Verarbeitung der Galle auf Cholalsäure liefs sich kein Glykokoll nachweisen. Auch der Ä.-lösliche Anteil enthält, trotzdem er sogar in Chlf. und Bzl. l. ist, gallensaure Salze; er gab PETTENKOFER's Rk. und beim Kochen mit HCl typische Taurinkristalle. — Mittels eines besonderen Verf. konnten aus der ursprünglichen alkoh. Gallenlsg. die gallensauren Salze in fast reinem Zustand gewonnen werden. Ihr S-Gehalt entsprach nahezu reinem Taurocholat — abermals ein Beweis für die Abwesenheit von Glykocholsäure. — Die Eisbärengalle enthält sehr viel organisch gebundenen P. — Bezüglich zahlreicher Details mufs man auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 435—66. 4/6. [12/4.] Upsala.)

BURIAN.

Fr. N. Schulz und Fr. Dittborn, *Notiz über den aus Cerebrin abspaltbaren Zucker*. Vff. untersuchten, ob das von THIERFELDER bei der Spaltung von Cerebrin erhaltene und als Galaktose angesprochene Kohlehydrat nicht vielleicht ein amidierter Zucker, ein Galaktosamin ist. Es ergab sich jedoch, dafs N-freier Zucker (Galaktose) vorliegt. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 425—27. 4/6. [9/4.] Jena. Chem. Abteil d. physiol. Inst.)

BURIAN.

Fr. N. Schulz und Fr. Dittborn, *Weiteres über Galaktosamin*. Zum Vergleich mit dem von den Vff. (Ztschr. physiol. Ch. 29. 373; C. 1900. II. 129) aus dem Glykoproteid, der Eiweifsdrüse des Frosches dargestellten und als Galaktosamin betrachteten Zucker versuchten Vff, nach dem von E. FISCHER bei Glucose und Akrose angewandten Verf. aus der Galaktose ein amidiertes Kohlehydrat herzustellen, indem sie das Osazon der letzteren mit Zn und Eg. reduzierten. Aus dem Rk.-Gemisch liefs sich das *Galaktosamin* als Oxalat, freilich nicht in reinem Zustande, sondern gemengt mit Ammoniumoxalat, isolieren. Die bei dem Galaktosamin aus der Eiweifsdrüse gefundene Löslichkeit des Chlorhydrats in A. zeigte auch das synthetische Galaktosamin. Dasselbe ist optisch inaktiv, giebt bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure, liefert mit Phenylhydrazin Galaktosazon und hat ein etwas größeres Reduktionsvermögen als Dextrose. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 428—34. 4/6. [9/4.] Jena. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.)

BURIAN.

Felix Mesnil, *Untersuchungen über die intracellulare Verdauung und die Diastasen der Actinien*. Seine Unterss. stellte Vf. mit *Anemonia sulcata* Penn. (An-

thoea cereus Ell. et Sol.), Adamsia Rondeletii D. Ch. (Sagartia parasitica) u. einigen Arten von Actinia equina an. Über die intracellulare Verdauung der Actinien liegen eine Anzahl, zum Teil widersprechender Angaben vor. Nach Vf. vollzieht sich der Verdauungsvorgang bei diesen Seeorganismen nur in der Zelle selbst, welche eine Diastase erzeugt. Alle Diastasen, welche man aus den verdauenden Actinienzellen erhält, wenn man letztere zerstört, u. deren Wirkung sich auch im Glase beobachten läßt, besitzen große Analogien mit den bei intracellulärer Verdauung bei Tieren und besonders bei den Säugetieren beobachteten. Die intracellulare Verdauung besitzt vom physiologischen Standpunkte keinen Unterschied von der extracellulären. Alle Diastasen fügen sich den gleichen Gesetzen, wie man dies auch aus dem Verhalten der bei den Actinien gefundenen Diastase, der „Actinodiastase“, gegenüber der Temperatur, der Rk. des Mediums und aus anderen charakteristischen Eigenschaften dieses Enzyms schließen kann. Auch mit den leukocytären Prodd. besitzt die Actinodiastase manche Übereinstimmung. So wird das Hämolysin der Actinodiastase, wie das des Serums, bei 56° zerstört. Die Art, wie die Actinodiastase auf die Blutfarbstoffe wirkt, zeigt viel Analogie mit der Zerstörung der roten Blutkörperchen durch die Hämotoxine.

Die Actinodiastase ist fähig, auf fast alle Arten Eiweißkörper einzuwirken. Ihre Protease, die „Actinoprotease“, ist sehr komplexer Natur und schließt in sich Fibrinose, Hämolysine, verflüssigende Diastase und eine Casease. (Ann. Inst. Pasteur 15. 352—97. 25/5. Paris. Lab. von METSCHENKOFF.) PROSKAUER.

Fr. Kutscher, *Die Überführung des rechtsdrehenden Arginins in die optisch inaktive Modifikation.* Bei der tryptischen Verdauung von Fibrin erhielt Vf. (Ztschr. physiol. Ch. 28. 88; C. 99. II. 561) bekanntlich neben dem rechtsdrehenden, auch inaktives Arginin, dessen Eigenschaften a. a. O. beschrieben sind. Die gleiche Beobachtung machte Vf. später noch zweimal; das Fibrin nimmt also unter den Eiweißkörpern eine besondere Stellung ein, da dieselben sonst ausnahmslos nur das gewöhnliche rechtsdrehende Arginin liefern. Die Überführung dieses letzteren in den Racemkörper ist dem Vf. jetzt gleichfalls gelungen, indem er es mit konz. H₂SO₄ bis zum beginnenden Sieden erwärmte oder aber das neutrale Nitrat des rechtsdrehenden Arginins (nach Entfernung des Krystallwassers bei 80° C.) 15—20 Minuten lang auf 210—220° C. erhitzte. Das so erhaltene inaktive Arginin ist identisch mit dem aus Fibrin gewonnenen. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 476—78. 4/6. [22/4.] Marburg. Physiol. Inst.) BURIAN.

P. Bourcet, *Der Ursprung des Jods im Organismus. Biologischer Kreislauf dieses Elementes.* Vf. hat bekanntlich gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1120; C. 99. I. 1223. — C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1721; C. 1900. II. 588), daß im Tierkörper nicht nur die Thyreoidea, sondern auch das Blut und fast alle Organe J enthalten, und daß dies Element beim Menschen durch die Haut ausgeschieden wird. Um nun den Ursprung dieses im Tierkörper vorhandenen J kennen zu lernen, hat Vf. die verschiedensten Nahrungsmittel auf J untersucht. Die Seepflanzen enthalten bekanntlich viel J, aber auch Landpflanzen enthalten es oft, was begreiflich ist, da in der Ackererde, wie Vf. fand, fast stets J anwesend ist und auch das Regenwasser J mit sich führen soll. Während die Baumfrüchte und amyllumreiche Stoffe kein J enthalten, findet es sich in den Früchten gewisser Gesträuche und besonders reichlich in Wurzeln, amyllumarmen Wurzelknollen und in den Blättern und Stengeln krautiger Gewächse. Auch die französischen Weine haben einen — wenn gleich wechselnden — J-Gehalt. Begreiflicherweise enthält das Fleisch gleichfalls J — und zwar in verschiedener Menge, je nachdem ob es frisch oder irgendwie konserviert ist. In Kuhmilch und Hühnereiern ist ebenfalls J (in variabler Menge) vorhanden.

— Die Pflanzen nehmen also das J aus der Erde und dem W. auf und führen es dem tierischen Organismus zu; der Kreislauf des Jods ist demnach ganz aufgeklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1364—66. 3/6. Paris.) BURIAN.

E. Salkowski, *Über das Verhalten der Pentosen, insbesondere der l-Arabinose im Tierkörper*. In Dosen von 10—15 g verfütterte l-Arabinose wird vom hungernden Kaninchenkörper zwar größtenteils verbrannt, zum Teil (im Mittel zu 18,4%) aber auch unverändert durch den Harn ausgeschieden. Sie bewirkt Glykogenablagerung in der Leber der Tiere, doch handelt es sich hierbei nicht etwa um ein durch Zusammentritt von Pentosemolekülen gebildetes, sondern nach Analyse und Ergebnis der Hydrolyse um gewöhnliches Glykogen. Das in der Leber abgelagerte Glykogen entsteht also wohl nicht direkt aus der Arabinose, sondern aus dem N-freien Teil des im hungernden Organismus zerfallenden Eiweißes, indem an Stelle des ersteren die Arabinose oxydiert wird. — Die Muskeln der mit Arabinose gefütterten Kaninchen enthalten eine linksdrehende Substanz, deren Natur noch nicht ermittelt ist. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 393—412. 4/6. [3/4.] Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Will, *Hefewasser zur biologischen Analyse*. Vf. folgte einer Anregung, welche er aus dem Studium der Mitteilungen von F. SCHÖNFELD über Sarcinaorganismen erhalten hatte, der sich zum Nachweis von Sarcina-Infektionsherden unter anderen ammoniakalischen Substanzen, wie ammoniakalische Harnslg., ammoniakalische Würzelsgg., einer Hefewassergelatine mit Zusatz von 2% NH₃ mit gutem Erfolge bediente. Vf. veranlaßte seinen Mitarbeiter, Herrn RICHARD BRAUN, zum Nachweise von Sarcina Hefewasser mit NH₃ zu verwenden. Das Hefewasser wurde aus 10 g frischer, trockengepresster Bierhefe auf 100 ccm Leitungsw. hergestellt, in FREUDENREICH'schen Kölbchen in Mengen von 8—10 ccm verteilt und kurz vor dem Einimpfen mit steriler Pipette und einem Tropfen NH₃, D. 0,96, versetzt. — Bei der mkr. Unters. der bei 25° gehaltenen Kulturfl. ist den Bodensätzen besondere Aufmerksamkeit zu schenken, da die Fl. völlig klar bleiben kann, trotzdem eine sehr reichliche Entw. von Sarcinen im Absatz stattgefunden hat.

Außer zur Kontrolle von Propagierungsapp. wendete Vf. ammoniakalisches Hefew. mit Erfolg für die Unters. von Brauwasser an. Dasselbe hat vor dem neutralen Hefewasser den Vorzug, daß sich in der Regel, wenn überhaupt, Stäbchenbakterien nicht in dem Mafse wie dort entwickeln, den Sarcina-Organismen also den Boden nicht streitig machen können. Die Anwendung fester Nährböden hat sich dabei nicht bewährt. Die Beobachtung des geimpften Hefewassers muß zuweilen mehrere Wochen fortgesetzt werden; in den meisten Fällen war die Vermehrung der Sarcinen schon nach 8 Tagen eine derartige, daß sie leicht nachgewiesen werden konnten. (Z. ges. Brauw. 24. 289—91. 21/5. [April.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.)

PROSKAUER.

A. J. Brown, *Über die bei der Gärung frei werdenden Wärmemengen*. (Schluß von C. 1901. I. 1380). Durch die Messungen auf dem beschriebenen Wege stellte Vf. fest, daß bei der Gärung von 1 g Maltose 119,2 cal. frei werden. Um diese Zahl mit den Resultaten BOUFFARD's vergleichen zu können, welcher sie auf Grammoleküle Dextrose berechnet angab, rechnet sie Vf. auf diese Basis um, was zu 21,4 Cal. führte. BOUFFARD fand 23,1 Cal. (J. of the Feder. Inst. of Brewing 1901. 93—103; Z. ges. Brauw. 24. 291—93. Ref. BARTH.)

PROSKAUER.

A. L. Stern, *Die Ernährung der Hefe, Teil III*. Verf. hat nach der früher (J. Chem. Soc. London 75. 202; C. 99. I. 132. 1247) beschriebenen Methode den Ein-

fluß der wechselnden Konz. der Zuckerlsg., der Temperatur der Vergärung u. der Zeit auf die Ernährung der Hefe bestimmt. Als Zucker benutzte er Dextrose, als stickstoffhaltiges Nährmittel Asparagin, als anorganisches Nährmittel Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat; die Hefe war eine Reinkultur einer Burtonhefe. Die gewonnenen Resultate waren folgende:

1. Ein Anwachsen des stickstoffhaltigen oder anorganischen Nährmittels über eine bestimmte Grenze vergrößert weder die Menge des assimilierten Stickstoffs, noch das Gewicht der Hefe. Die Grenze liegt nur wenig über dem höchsten Gehalt, welchen die Hefe unter den Bedingungen des Experiments zu assimilieren vermag.

2. Mit der Vermehrung des Zuckers geht eine Vermehrung des Gewichts des assimilierten Stickstoffs und der Hefe Hand in Hand bis zu den stärksten Konzentrationen, welche völlig vergärt werden können. Der Vermehrungsbetrag ist am größten bei niedriger und nimmt ab mit steigender Konzentration.

3. Temperaturen zwischen 12 und 25° sind fast ohne Einfluß, höhere dagegen wirken schwächend.

4. Das Gewicht des assimilierten Stickstoffs und die Hefe setzt sich zusammen aus dem Gewicht der Saat und einem von der Zusammensetzung der Lsg. abhängigen Teil.

5. Das Wachstum der Hefe ist während eines Teiles der Gärung proportional der Menge des vergorenen Zuckers und nimmt zu, solange noch unvergorener Zucker vorhanden ist.

Aus diesen Resultaten folgert Vf., daß zwischen organischen und anorganischen Nährmitteln einerseits und Zucker andererseits insofern ein wesentlicher Unterschied besteht, als die ersteren der Hefe nur Stoff, der letztere dagegen Stoff und Energie liefert. Ob die Vergärung durch ein Enzym verursacht wird oder nicht, betrachtet Vf. als noch nicht mit Sicherheit entschieden. (Proceedings Chem. Soc. 17. 126—27. 3/6. [31/5.])

FAHRENHORST.

Georges Jacquemin, *Verfahren zur Herstellung von Unterhefen, die bei hoher Temperatur gären.* Bekanntlich entwickelt sich Unterhefe gewöhnlich nur auf (fast) neutraler Bierwürze unterhalb 10° C. Wird Unterhefe jedoch während mehrerer Generationen auf einer Bierwürze reingezüchtet, zu welcher allmählich in steigender Menge eine organische S. hinzugefügt wird, so kann man die Hefe schliesslich auf einem Nährboden züchten, dessen Acidität 0,7% Weinsäure entspricht. Wird gleichzeitig mit der Acidität auch die Temperatur allmählich gesteigert, so erhält man eine Unterhefe, die sich in saurer Würze bei einer Temperatur von mehr als 25° C. entwickelt; diese Fähigkeit der Gärung bei hoher Temperatur bleibt dann erhalten, auch wenn man die Hefe wieder durch einige Generationen auf neutraler Würze züchtet. Die Hefe verändert im übrigen ihren Charakter nicht; sie bleibt untergärig, auch wenn man sie auf nicht abgekühlte Würze einwirken läßt. Das so erhaltene Bier hat die Eigenschaften und die Haltbarkeit der untergärigen Biere. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1366—67. 3/6. Paris.)

BURIAN.

Fr. Kutscher, *Über das Hefetrypsin.* Vf. weist SALKOWSKI's (Ztschr. physiol. Ch. 31. 323; C. 1901. I. 263) Ansprüche auf die Autorschaft der vom Vf. (Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. Nat. zu Marburg 1900) bei der Autodigestion der Hefe angewendeten Methode zurück. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 419—24. 4/6. [8/4.] Marburg. Physiol. Inst.)

BURIAN.

Eduard Buchner und Rudolf Rapp, *Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.* (10. Mitteilung). Die Abhandlung enthält Mitteilungen über die Haltbarkeit von getrocknetem Hefepresssaft, über den Einfluß verschiedener Salzzusätze auf die Gärfkraft, über die Einw. von Nitriten, sowie endlich über Glycerin- und Bernsteinsäure-

bildung bei der zellenfreien Gärung. Als Hefematerial diente wieder die unter dem Namen „Pilshefe“ in den Handel gebrachte Abfallhefe Münchener untergäriger Brauereien.

Derselbe getrocknete Hefeprefssaft, welcher nach der früheren Publikation 2 Monate lang aufbewahrt keine Einbuße an Gärkraft erlitten hatte, zeigte auch nach 12 Monate langem Aufbewahren keine wesentliche Abnahme. — Ähnlich wie geringe Zusätze von neutral reagierenden Elektrolyten oft einen störenden Einfluss auf die Enzyme besitzen, beeinflussen auch manche Salzzusätze das wirksame Agens des frischen Hefeprefssaftes in hohem Grade Zusatz von 1% NH_4Cl oder NaCl stören die Gärkraft zwar wenig, aber doch deutlich; viel schädlicher sind die Sulfate von Na , NH_4 , Mg und NaNO_3 , noch mehr CaCl_2 , wogegen BaCl_2 in 1% Zusatz kaum einen Einfluss, 2% davon nur einen mäßig schädigenden Einfluss ausübte. Diese Beobachtungen, die auch für Borax gelten, sind bei Rohr- und Traubenzucker gewonnen und können nur für die angewandten Konzentrationen Schlüsse erlauben.

Ggw. von Nitriten in frischem Hefeprefssaft hat die Entw. von N im Gefolge. — Die bei der Gärung mit Prefssaft beobachteten Mengen von Nebenprod. wurden vom Vf. niedriger gefunden, als sie Pasteur durch lebende Hefe erhielt. Als niedrigste Glycerinzahlen wurden bei Rohr- und Traubenzuckergärungen durch Bier- oder Weinhefe 0,8 und 1,9% vom Zuckergewicht beobachtet; von Bernsteinsäure sind in natürlichen Weinen und bei künstlichen Rohrzuckergärungsgemischen als Minimum 0,2—0,3% vom Zuckergewicht angetroffen worden. Die Zahlen, welche Vf. mit Prefssaft fanden, waren ungefähr ebenso niedrig, als die Minima. Sie beabsichtigen, weil namentlich die Bestimmungsverf. der Nebenprod. mit Fehlerquellen behaftet sind, noch weitere Verss. darüber anzustellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1523—30. 8/6. [22/4.*] Berlin und München.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, *Beobachtungen über das Invertin und die Maltase in der Hefe*. Vf. hat beide Enzyme bezüglich ihrer Empfindlichkeit gegenüber Desinfizienten, antiseptischen Substanzen, SS. und Basen geprüft und fand von den beiden Enzymen die Hefeinvertase bei weitem widerstandsfähiger als die Maltase. Die Maltase des Dünndarms scheint gegen Austrocknen nicht so empfindlich zu sein, wie die der Hefe. (Chem.-Ztg. 25. 502—4. 12/6.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Hutchinson, *Über Stokesit, ein neues Zinnmineral von Cornwall*. Das gipsähnlich aussehende Mineral war mit Axinit vereinigt und ist rhombisch, 0,3463:1:0,8033. Vollkommene prismatische Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, spröde, Härte 6. $D^{22,9}$ 3,185, Glasglanz bis Perlmutterglanz, durchscheinend, farblos, weißer Strich. Optische Axenebene parallel (010), spitze Bisectrix senkrecht zu (001), positiv. In HCl unl. und vor dem Lötrohr unschmelzbar. Zus. unter 1, die der Formel $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter 2.

	SiO_2	SnO_2	CaO	H_2O	Summe
1.	43,1	33,3	13,45	8,6	98,45
2.	42,65	35,55	13,27	8,53	100,00.

Am wahrscheinlichsten ist der Stokesit als Salz eine Tetrakisesselsäure aufzufassen, nämlich von $\text{H}_4\text{Ca}(\text{Si},\text{Sn})_4\text{O}_{11}$. (Z. Krystall. 34. 345—52. Cambridge.) HAZARD.

Ad. Carnot, *Über die Gold- und Silbertelluride der Gegend von Kalgoorlie (Westaustralien)*. Vf. hat Proben der auf der Pariser Weltausstellung ausgestellt gewesenen

Gold- und Silbertelluride von Kalgoorlie analysiert. Probe 1. stammte aus der Grube „Lake View Consols“, die Proben 2—6 aus der Grube „Great Boulder Proprietary“.

	1.	2a.	2b.	3a.	3b.	4.	5.	6a.	6b.
Te . . .	60,45	56,55	53,70	32,33	33,00	60,30	51,13	31,58	41,11
Au . . .	29,85	23,15	27,75	24,16	23,42	33,90	37,06	23,58	26,10
Ag . . .	9,18	16,65	13,60	41,22	41,37	4,82	4,71	43,31	30,43
Hg . . .	—	3,10	3,70	2,00	2,26	—	3,70	0,88	0,70
Cu . . .	0,15	0,10	0,25	0,10	0,16	0,63	0,88	0,20	0,60
Ni . . .	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe . . .	—	Spur	Spur	—	—	Spur	0,90	Spur	0,40
Sb . . .	—	0,20	0,15	—	—	—	1,20	0,30	0,80.

Probe 2 und 5 repräsentieren ein neues Mineral, ein Gold-, Silber-, Quecksilbersequitellurid $(\text{Au}, \text{Ag}, \text{Hg})_2\text{Te}_3$, von muschelartigem Bruch und eisengrauer bis graugelber, bronzähnlicher Farbe, für das Vf. den Namen „Coolgardit“ vorschlägt. Der Au- und Ag-Gehalt desselben schwankt; innerhalb weiter Grenzen wird das Gold durch Silber vertreten und umgekehrt. Probe 1 nähert sich in ihrer chemischen Zus. dem *Sylvanit*, einem Gold- und Silberbitellurid $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, von krystallinischem Bruch, Probe 4 dem *Calaverit*, einem dem Sylvanit analogen, jedoch weniger krystallinischen und silberärmeren Bitellurid, und Probe 3 und 6a dem *Kalgoorlit* $(\text{Au}, \text{Ag}, \text{Hg})_2\text{Te}$, in denen jedoch das relative Mengenverhältnis der Metalle ein wechselndes ist. Probe 6b scheint ein Gemisch von Kalgoorlit und Coolgardit zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1293—1302. [3/6.*])

DÜSTERBEHN.

J. H. van't Hoff, W. Hinrichsen und F. Weigert, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staffsurter Salzlagers. XII. Gips und Anhydrit*. Nach Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1900. 559; C. 1900. II. 210 verwandelt sich der Gips bei 107° unter B. von Halbhydrat, es wurde nun die Temperatur gesucht, bei der die weitere Abspaltung des W. unter Anhydritbildung erfolgt. Ganz unerwartet zeigte sich, daß die Anhydritbildung bereits unter 107° vor sich und der von Halbhydrat vorangeht. Vers.: Beschickung des Dilatometers mit Handelsgips, Chlornatrium und dessen konz. Lsg., dann bei gewöhnlicher Temperatur Erhärten unter Kontraktion und schon von 50° an bedeutend größere Ausdehnung, nach deren Vollzug der Dilatometerinhalt sich als in Anhydrit verwandelt erweist. Hiernach muß die Maximaltension des Krystallwassers im Gips bei der B. von Anhydrit größer sein, als die bei der B. von Halbhydrat. Dies wurde mit Hilfe des Tensimeters erwiesen. Die hierzu nötige l. Modifikation des Anhydrits wurde erhalten, indem Halbhydrat (Handelsgips) mit sehr viel W. hydratisiert (erhärtert) und an der Luft auf 100° erwärmt wurde. Mit dem Dilatometer liefs sich zeigen, daß die Umwandlung des Gipses in Anhydrit bei 105° begann, unter starker Ausdehnung bei 100° weiter schritt, bei 92° langsamer erfolgte und noch bei 90° zu beobachten war. Tritt, wie gezeigt, die Anhydritbildung aus Gips bei niedrigerer Temperatur ein, als die des Halbhydrats, so ist dieser Körper metastabil, wie durch verschiedene Verss. und auch durch das Fehlen einer Zwischenschicht zwischen Gips und Anhydrit in der Natur bewiesen wird. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1901. 570—78.)

HAZARD.

van't Hoff, *Über das Auskrystallisieren komplexer Salzlösungen bei konstanter Temperatur unter Berücksichtigung der natürlichen Salzvorkommnisse*. Vf. stellt in dem Vortrag die Resultate seiner in Gemeinschaft mit verschiedenen anderen unternommenen Unterss. über die Bildungsverhältnisse der natürlichen Salzablagerungen zusammen, welche in den letzten Jahrgängen der Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss.

Berlin in 21 Aufsätzen publiziert wurden, und über die an dieser Stelle bereits berichtet worden ist. Ausführlicher behandelt wird die zur Veranschaulichung des Krystallisationsanges gewählte Projektionsmethode, die auf folgendem Satze beruht: „Die Zus. der Lsg. ändert sich derart, daß sie sich entfernt von derjenigen der Lsg., welche Sättigung am ausgeschiedenen oder an den ausgeschiedenen Körpern allein entspricht.“ Die Zus. der verschiedenen Lsgg. ist in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Sättigung an Chlornatrium u.	Auf 1000 Mol. H ₂ O in Mol.				
	Na ₂ Cl ₂	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄
MgCl ₂ ·6H ₂ O	2 ¹ / ₂	—	103	—	—
KCl	44 ¹ / ₂	19 ¹ / ₂	—	—	—
Na ₂ SO ₄	51	—	—	—	12 ¹ / ₂
MgCl ₂ ·6H ₂ O, Carnallit	1	1 ¹ / ₂	103 ¹ / ₂	—	—
KCl, Carnallit	2	5 ¹ / ₂	70 ¹ / ₂	—	—
KCl, Glaserit	44	20	—	—	4 ¹ / ₂
Na ₂ SO ₄ , Glaserit	44 ¹ / ₂	10 ¹ / ₂	—	—	14 ¹ / ₂
Na ₂ SO ₄ , Astrakanit	46	—	—	16 ¹ / ₂	3
MgSO ₄ ·7H ₂ O, Astrakanit	26	—	7	34	—
MgSO ₄ ·7H ₂ O, MgSO ₄ ·6H ₂ O	4	—	67 ¹ / ₂	12	—
MgCl ₂ ·6H ₂ O, Magnesiumsulfat	1	—	102	5	—
KCl, Glaserit, Schönit	23	14	21 ¹ / ₂	14	—
KCl, Schönit, Leonit	14	11	37	14 ¹ / ₂	—
Na ₂ SO ₄ , Glaserit, Astrakanit	40	8	2	14	8
Glaserit, Astrakanit, Schönit	27 ¹ / ₂	10 ¹ / ₂	16 ¹ / ₂	18 ¹ / ₂	—
Astrakanit, Schönit, Leonit	22	10 ¹ / ₂	23	19	—
MgSO ₄ ·7H ₂ O, Astrakanit, Leonit	10 ¹ / ₂	7 ¹ / ₂	42	19	—
Kainit, MgSO ₄ ·7H ₂ O, Leonit	9	7 ¹ / ₂	45	19 ¹ / ₂	—
„ KCl, Leonit	9 ¹ / ₂	9 ¹ / ₂	47	14 ¹ / ₂	—
„ KCl, Carnallit	2 ¹ / ₂	6	68	5	—
„ Carnallit, Magnesiumsulfat	1 ¹ / ₂	1	85 ¹ / ₂	8	—
„ MgSO ₄ ·7H ₂ O, MgSO ₄ ·6H ₂ O	3 ¹ / ₂	4	65 ¹ / ₂	13	—
Carnallit, MgCl ₂ ·6H ₂ O, Magnesiumsulfat	0	1 ¹ / ₂	100	5	—

(Z. f. angew. Ch. 14. 531—37.)

HAZARD.

A. K. Dambergis, *Die Eisenwässer von Tsagesi (Thessalien)*. Die genannten Eisenwässer kommen hauptsächlich in zwei Quellen zu Tage, von denen die eine Dambergi, die andere Jannakitza genannt sind. Die erstere Quelle strömt in 24 Stdn. 1440 l, die zweite 7200 l Gas aus; dasselbe besteht aus reiner CO₂. Der aus dem W. sich abscheidende Ocker besitzt folgende Zus.:

SiO ₂	CO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn	Sn
20,13	17,96	Spur	Spur	17,61	1,76	38,90	2,59 ¹ / ₁₀	Spur	Spur.

Ein Liter der Quelle Dambergi (I.) und Jannakitza (II.) enthält:

	I.	II.		I.	II.
Gesamt-CO ₂	3,865 g	2,565 g	NaCl	0,0032 g	0,0059 g
halbgeb. CO ₂	0,639 g	0,635 g	KCl	0,0002 g	0,0002 g
freie CO ₂	2,587 g	1,294 g	CaCl ₂	0,0091 g	0,0077 g
CaCO ₃	1,137 g	0,968 g	SiO ₂	0,0587 g	0,0454 g
MgCO ₃	0,217 g	0,357 g	Organ. Subst., Al ₂ O ₃ ,		
Na ₂ CO ₃	0,060 g	0,052 g	P ₂ O ₅ , Sr, Mn, Li	Spuren	
CaSO ₄	0,0019 g	0,0003 g	Summed. festen Stoffe	1,528 g	1,4698 g

(Pharm. Post 34. 249. 12/5. Athen.)

PROSKAUER.

A. Mallat, *Notiz über die heißen Mineralquellen von Vichy und des Beckens von Vichy*. Die betreffenden Quellen besitzen Temperaturen von 34–60,8° C. und eine Alkalität, ausgedrückt als NaHCO_3 , im Mittel von 5,78 g im Liter (5,6–6,2 g). Die Brunnen, bezw. Bohrlöcher haben eine Tiefe, die zwischen 102,36–290 m liegt; bei einzelnen derselben ist sie unbekannt. (J. Pharm. Chim. [6] 13. 515–18. 1/6.)

PROSKAUER.

F. Parmentier, *Über das in den Mineralwässern enthaltene Aluminium*. Vfaud in der Quelle „Puits Chomel“ zu Vichy 0,0117 g und in der Quelle „Grande Grille“ 0,0075 g Al_2O_3 . Er weist nach, daß die seit Beginn dieses Jahres in diesen Mineralwässern beobachteten weißen oder ockerfarbenen, aus kohlen-saurem Kalk, kohlen-saurer Magnesia, Thonerde (und Eisenoxyd) bestehenden Flocken nicht allein durch Verlust von freier CO_2 , sondern auch durch das Eindringen von mit Kalk beladenem W. in die Quellen hervorgerufen seien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1332–33. [3/6.*])

DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

O. Brunck, *Die Cyanverbindungen des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse*. Die quantitative Trennung des Silbers u. Kupfers gelingt, entgegen den älteren Angaben, nicht durch gelindes Erwärmen des Gemisches der Cyanide mit verd. Salpetersäure; denn einerseits ist der Punkt nicht zu erkennen, an welchem das Kupfercyanür aus dem Gemisch herausgel. ist, u. andererseits ist das Cyansilber selbst in sehr verd. w. Salpetersäure nicht so unl., wie man bisher angenommen hat. Von trockenem AgCN wurden durch einstündiges Erhitzen mit 1%iger Salpetersäure bis nahe zum Sieden etwa 5% gel.; konz. S. wirkte noch stärker ein; ebenso ist frisch gefälltes AgCN gegen die S. empfindlicher. Trockenes Cu -Cyanür wird von 2%iger sd. Salpetersäure bei einstündigem Kochen nicht merklich gel. und selbst in frisch gefällter Form von der S. nur sehr langsam zers. (0,25 g Cyanür in 2 Stdn.); zum Lösen der 0,3 g Cu entsprechenden Cyanürmenge war $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen mit 5%iger Salpetersäure auf 60–70° erforderlich. Hieraus ergibt sich, daß in der Zeit, bis alles Kupfercyanür gel. ist, auch bereits erhebliche Mengen Silbercyanid in Lsg. gegangen sein müssen; der hierdurch bedingte Fehler verringert sich allerdings dadurch, daß die in der Fl. enthaltene Menge HCN beim Erkalten das gel. Ag teilweise wieder ausfällt. — Will man das Ag aus einer kupferfreien Fl. als Cyanid fällen und zur Wägung bringen, so darf man nur schwach ansäuern und nicht länger als $\frac{1}{4}$ Std. auf 50° erwärmen. — Die von FREUDENBERG (Z. physik. Ch. 12. 97; C. 93. II. 675) aufgefundenene und später von CLASSEN bestätigte elektrolytische Trennung des Ag und Cu in KCN -Lsg. ist in der von ihrem Entdecker vorgeschriebenen Form erschwert durch die Anwendung von Strömen mit geringer Spannung (1–1,4 Volt) und sehr kleiner Dichte (0,03–0,09 Amp.); nach REVAY (Z. f. Elektrochemie 4. 313; C. 98. I. 414) versagt das FREUDENBERG'sche Verf. ganz, sobald es sich um die Bestimmung kleiner Mengen Ag neben viel Cu handelt. — Der Vf. hat nun gefunden, daß letztere Methode in allen Fällen anwendbar wird und auch die Benutzung stärkerer Ströme gestattet, wenn man die Menge des Cyankaliums so weit vergrößert, daß die an sich schon geringe Dissociation der komplexen Cu -Salze in der Lsg. = 0 wird, mithin eine Ausfällung von Cu nicht mehr eintritt. Setzt man auf je 100 ccm der Fl. 2 g KCN hinzu, so gelingt die Trennung selbst noch bei Spannungen von mehr als 4 Volt und Stromdichten bis zu 0,5 Amp.; nur bei Ggw. sehr großer Mengen von Cu empfiehlt es sich, die Stromdichte nicht größer als 0,25 Amp. zu nehmen, bezw. noch mehr KCN hinzuzusetzen. Der Unannehmlichkeit, daß die stärkeren Ströme das KCN unter B. von Paracyan zers., begegnet man durch Zufügen von etwas Kalilauge.

Die Ausfällung des Ag ist in 2—3 Stdn. vollendet; das Auswaschen des Nd. muß ohne Stromunterbrechung erfolgen, was man dadurch erreicht, daß man beide Elektroden samt dem Stativ aus der Fl. heraushebt und sofort in ein Bechergläschen mit destilliertem W. taucht, worauf man den Strom unterbrechen darf. Sollte infolge ungenügenden Zusatzes von KCN oder Anwendung eines zu starken Stromes sich am Schlusse des Versuches das Silber durch Spuren von Kupfer rosenrot färben, so unterbricht man den Strom auf einige Minuten; das in KCN li. Kupfer geht alsbald wieder in Lsg.; sobald das Ag rein weiß geworden ist, elektrolysiert man, eventuell nach Zusatz von KCN, noch kurze Zeit, um Spuren von Ag, die mit dem Cu in Lsg. gingen, wieder abzuscheiden. — Aus der entsilberten Lsg. läßt sich das Cu durch stärkere Ströme zwar langsam ausfällen, besser ist es jedoch, das KCN durch Eindampfen mit Schwefelsäure + etwas Salpetersäure zu zerstören u. das Cu erst jetzt elektrolytisch oder durch H₂S zu fällen. — Bei Anwendung des oben erwähnten Verf. zum Auswaschen von Metallndd. ohne Stromunterbrechung läßt sich das Kupfer auch aus salpetersaurer Lsg. niederschlagen, falls die Fl. nicht gar zu sauer ist; jedoch selbst bei Anwendung einer 8%igen Salpetersäure werden in der einen Sekunde, welche das Hinüberheben der Elektroden aus einem Glase in das andere erfordert, nur 0,000025 g Cu gel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1604—9. 8/6. [20/4.] Chem. Lab. d. kgl. Bergakad. Freiberg i. S.) STELZNER.

J. König, *Bestimmung des Wassers in Gemischen von organischen Stoffen und Natriumdicarbonat*. Natriumdicarbonat verliert schon beim Trocknen bei 105° einen erheblichen Teil seiner Kohlensäure, sein Wassergehalt kann daher nicht durch Gewichtsverlust festgestellt werden. Zur Wasserbestimmung in Gemischen mit organischen Stoffen, die nur auf 100—110° erhitzt werden dürfen, benutzt Vf. die App.-Anordnung, Fig. 12. *T* ist ein Glycerintrocknenkasten, der von 4 Zinkrohren durchsetzt ist, in welche Glasröhrchen *r* von der Form der Asbestfiltrerröhrchen eingeschoben wurden. Luft wird durch Schwefelsäure *a* und Chlorcalcium *b* getrocknet, *r* mit Substanz beschickt, *T* auf 100—105° erwärmt und durch einen Aspirator von Anfang an trockene Luft durchgesaugt. *c* ist ein gewogenes Chlorcalciumrohr, *d* ein Schutzrohr. Gemische von Saccharin u. Natriumdicarbonat, welche bei 105 bis 110° einen Gewichtsverlust von 4,82—17,02—5,58% zeigten, enthielten, nach Vf.'s Methode untersucht, 0,65—0,70—0,61% W. (Z. Unters. Nahr.-Genußsm. 4. 448—49. 15/5. Münster i. W.) WOX.

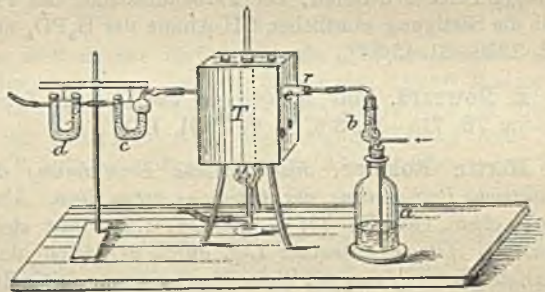


Fig. 12.

C. A. Jungclaussen, *Phenolphthalein als Indikator bei der Sättigungsanalyse*. In einer kürzlich erschienenen Abhandlung (Seite 56) hatte SCHMATOLLA angegeben, daß es nicht gleichgültig sei, ob man von vornherein mit h. Lsgg. arbeitet, oder ob man die in der Kälte bis zum Verschwinden der roten Färbung mit S. versetzte Lauge zum Kochen bringt und die sd. Lsg. dann bis zum endgültigen Verschwinden der roten Farbe weiter titriert. Diese Angabe SCHMATOLLA's trifft, wie Vf. ausführt, nur dann zu, wenn man die siedendheiß bis zum Verschwinden der

roten Farbe titrierte Lsg. nicht wenigstens noch einige Minuten weiter kocht. Thut man dies, so wird man in beiden Fällen gleiche Resultate erhalten. Vf. giebt, wenn in der Siedehitze längere Zeit titriert werden muß, Cochenilletinktur bei den gewöhnlichen Mineralsäuren u. empfindlicher Lackmustinktur bei den organischen SS. vor dem Phenolphthalein den Vorzug. (Pharm. Ztg. 46. 474. 12/6.) DÜSTERBEHN.

J. Cavalier, *Acidimetrie der Phosphorsäure durch Baryt, Strontian und Kalk*. Benutzt wurden $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{100}$ n. Lsgg. der 3 Basen u. eine $\frac{1}{5}$ n. Lsg. von H_3PO_4 . Der Farbumschlag von Methylorange tritt scharf nach Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol. Base zu 1 Mol. H_3PO_4 ein; er ist am besten in mittlerer Verd. ($\frac{1}{50}$ n.) zu erkennen. Durch $\frac{1}{10}$ n. Barytsg. wird ein gelatinöser Nd. erzeugt, der durch Rühren wieder in Lsg. gebracht werden muß, was bei Verwendung konzentrierterer Lsgg. nicht mehr möglich ist. Das Methylorange kann durch o-Nitrophenol ersetzt werden. — Bei weiterem Zusatz von Barytsg. erfolgt, wenn der zunächst entstehende, gelatinöse Tribariumphosphatnd. genügend Zeit hat, in das krystallinische Dibariumphosphat überzugehen, der Farbumschlag des Phenolphthaleins scharf nach Zusatz von 1 Mol. Base zu 1 Mol. H_3PO_4 . Bei Verwendung von konz. Lsgg. empfiehlt es sich, das Methylorange gegenüber neutrale Fl. bis zum Erscheinen des Nd. zu kochen u. die Titration in der h. Fl. zu Ende zu führen. $\frac{1}{10}$ n. Strontianlg. wirkt wie Barytsg.; verdünntere Lsgg. sind besser zu vermeiden. Mit Kalkw. läßt sich die gleiche Titration nicht gut ausführen. — Ist bei der Titration durch eine dieser 3 Basen im Augenblick des Farbumschlags des Phenolphthaleins der Nd. nicht völlig krystallinisch, so wird die Titration ungenau. Das Gleiche ist der Fall, wenn man rasch übersättigt und den Alkaliüberschuß zurücktitiert. Bei Barytw. erfolgt der Farbumschlag in diesem Fall je nach dem Verdünnungsgrade der Lsgg. nach Zusatz von 1,08 bis 1,25 Mol., bei Strontianlg. nach Zusatz von 1,30 bis 1,40 Mol. und bei Kalkw. nach Zusatz von 1,40 bis 1,52 Mol. Base. Verwendet man $\frac{1}{100}$ n. Kalkw. und läßt dasselbe ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zufließen, so kann man die Phosphorsäure mit mäßiger Schärfe titrieren; der Farbumschlag des Phenolphthaleins zeigt in diesem Fall die Sättigung sämtlicher 3H-Atome der H_3PO_4 an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1330—31. [3/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. Dowzard, *Eine Modifikation von Gutzeit's Probe auf Arsen*. (J. Chem. Soc. London 79. 715—18. 3/6. — C. 1901. I. 1177.) FAHRENHORST.

Martin Rohmer, *Jodometrische Bestimmung der Antimonsäure und maßanalytische Bestimmung des Antimon neben Zinn*. Ähnlich wie die Arsensäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 33; C. 1901. I. 475), läßt sich auch die Antimonsäure bei Ggw. von HBr in salzsaurer Lsg. durch SO_2 leicht und vollständig reduzieren. Die erkaltete Fl. wird dann mit Weinsäure versetzt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert u. mit Jodlg. titriert; die Resultate fallen sehr genau aus. — Die *Oxydation des Antimontrioxyds zu Antimonsäure mittels Jod*, welche, wie FRESSENTUS gezeigt hat, nur richtige Resultate giebt, wenn man das schwer zu beobachtende, erste Eintreten einer rötlichen, beim Umrühren kurze Zeit bestehen bleibenden Färbung als Endrk. gelten läßt, ist einfacher wie folgt ausführbar: Zu der mit $NaHCO_3$ neutralisierten Antimonlg. setzt man etwa 1 ccm einer $\frac{1}{20}$ -normalen Jodlg. im Überschuf hinzu; nach dem Vermischen der gelb gefärbten Fl. mit Stärkelsg. läßt man eine der Jodlg. entsprechende Na-Thiosulfatlg. hinzufließen, bis die anfangs rosaviolette Fl. farblos geworden ist. Eine auf K-Jodat eingestellte Jodlg. zeigte hierbei genau die gleiche Menge Sb an, welche auf gewichtsanalytischem Wege gefunden worden war. — Da das Zinn auch bei Ggw. von HBr durch SO_2 nicht reduziert wird, kann man es auf diesem Wege neben Sb bestimmen; zu berücksichtigen ist jedoch, daß die Oxydation des Sb_2O_3 zu Antimonsäure mittels Chlor durch Anwesenheit von Zinn verzögert wird, wenn die Lsg.

nicht sehr große Mengen (10—20 g) Weinsäure enthält. Völlig scharf gelingt die Bestimmung des Sb neben Sn, wenn man das Gemisch der Sulfide mit $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ l., nach dem Wegkochen des Cl 1 g KBr, sowie wss. schweflige S. hinzutügt und bis zur Entfernung der letzteren kocht; nach dem Erkalten giebt man dann viel Weinsäure hinzu und titriert wie oben. — *Legierungen von Antimon-Zinn-Arsen* werden in Salzsäure + KClO_3 gel., das Cl fortgekocht, nach Zugabe von KBr das Arsen durch Destillieren im Strom von H_2S und HCl entfernt und im Rückstande nach dem Zufügen von viel Weinsäure u. Neutralisieren mit NaHCO_3 das Antimon mit Jod titriert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1565—68. 8/6. [13/5.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)
STELZNER.

T. Sollmann, *Nachtrag zu der vorläufigen Mitteilung: „Über eine neue Zuckerreaktion“*. Die vom Vf. (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 34; C. **1901**. I. 1245) beschriebene Zuckerrk. beruht nicht darauf, daß das Co oder Ni mit dem Zucker in Rk. tritt; die erhaltene Färbung resultiert vielmehr einfach aus dem Zusammenwirken der Nüancen der MOORE'schen Rk. mit der Farbe der alkal. Co- oder Ni-Seignettesalzlsg. (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 129. 8/6. [24/5.])
BURIAN.

C. A. Browne jr. und **C. P. Beistle**, *Die vollständige Analyse von Futtermaterialien*. Die Vff. führten ihre Analysen im wesentlichen nach dem von SHERMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 291; C. **97**. I. 1019) angegebenen Schema aus und beleuchten in der vorliegenden Arbeit die Schwierigkeit, eine exakte und vollständige Analyse der Futtermaterialien auszuführen; sie führen diese zum großen Teil auf das Verhalten der *Pentosane* zurück, deren Menge während der Analyse beständig zurückgeht, und welche selbst nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure in geringer Menge noch im Rückstand zurückbleiben, zum Teil aber auch darauf, daß den doch immerhin willkürlich angenommenen Faktoren bei der Berechnung des Proteins u. der Pentosen nicht bei jedem Futtermaterial gleicher Wert zukommen kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 229—36. 5/3. [April.] Agrikult. Exper. Stat. Pennsylvania.)
RUFF.

K. B. Quinau, *Eine neue Methode zur Bestimmung der löslichen Nitrocellulose in Schießbaumwolle und rauchlosem Pulver*. Das wesentliche der neuen Methode beruht in der Verwendung einer Zentrifuge, um das lästige Abfiltrieren der ungel. bleibenden Nitrocellulose aus der kolloidalen A.-Ä.-Lsg. möglichst abzukürzen. Es läßt sich eine Analyse in 1—2 Stdn. ausführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 258—64. 28/2. [April.])
RUFF.

W. Garsed u. **J. N. Collie**, *Über die Bestimmung des Cocains und das Dijodococainjodhydrat*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1901**. I. 1178.) *Dijodococainjodhydrat*, F. 161°, aus A. krystallisiert. (J. Chem. Soc. London **79**. 675—81. 3/6. Research Laboratory of the Pharmaceutical Society.)
FAHRENHORST.

Lindet, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Fettes in den Molkereiprodukten*. (Ind. Laitière; Milch-Ztg. **30**. 355—56. 8/6. — C. **1900**. I. 1108.)
PROSKAUER.

Technische Chemie.

P. F. Trowbridge, *Notizen über Zuckerrüben*. Die Abhandlung beschäftigt sich mit der in den Rübenzuckerfabriken von Michigan üblichen Untersuchungsmethoden für die Bewertung der *Zuckerrüben*, und zwar 1. mit der Bestimmung des Gewichtsabgangs beim Reinigen der Rüben, 2. der Analyse der Proben (Zucker im Saft), 3. dem Faktor, welcher das Verhältnis des Zuckers im Saft zu dem Zucker in den

Rüben angeht, 4. dem Verf., diesen Faktor zu bestimmen (dieser Faktor, welcher bisher besonders in Deutschland, zu 0,95 angenommen wurde, ist nach Vf.'s zahlreichen Bestimmungen im Mittel 0,92), 5. mit den Schwankungen des Zuckergehaltes bei Rüben, welche anscheinend unter denselben Bedingungen gewachsen sind, 6. mit vergleichenden Verss. über die analytischen Resultate bei der Digestion der Proben mit h. A. und mit h. W., 7. mit der Frage nach dem an Zucker reichsten Teil der Rüben (oberer Teil 10,9%, unterer Teil 11,7%, mittlerer Teil 12,2% Zucker. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 216—23. 8/1. Univ. Michigan.) RUFF.

F. Wallenstein, *Margarine, welche bräunt und schäumt.* (Vergl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 60. 82; C. 1901. I. 1020. 1250.) M. POPPE umgeht das BERNEGAU'sche Patent und seine eventuellen Unannehmlichkeiten dadurch, daß er zum Bräunen der Margarine gewisse in Fett l. Substanzen benutzt, die sich im Getreide (am besten Weizen oder Roggen) und im gebackenen Brot finden. Dieselben werden den bei niederer Temperatur getrockneten Materialien mit Sesamöl — dieses Extraktionsmittel ist aus verschiedenen Gründen am praktischsten — entzogen und davon der Margarine so viel zugesetzt, daß sie beim Braten die gewünschte Bräunung zeigt. In der nach diesem Verf. bereiteten Margarine bräunen sich nicht nur die Käse- und Sahnenbestandteile, sondern auch das überstehende Fett in seiner ganzen M. Eine solche Margarine erzeugt auch einen gewissen Bratduft, der an die verwendeten Mehl- und Brodstoffe beim Backen erinnert. — Vf. zieht aus seiner Besprechung der verschiedenen bekannten Verff. zur Herst. einer bräunenden und schäumenden billigen Margarine den Schluss, daß diese Frage ihre beste Lsg. wohl bisher noch nicht gefunden hat. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 112 bis 113. Juni.) ROTH.

R. Pollatschek, *Buchdruckerschwärze.* Skizze über Fabrikation und Export. Der deutsche Export an Druckerschwärze nimmt zusehends nach allen Ländern zu, nur in England u. den Vereinigten Staaten vermag die deutsche Buchdruckerschwärze nicht zu konkurrieren, da diese Staaten über billigere Rohmaterialien (Rufse u. Firnisse) als Deutschland verfügen. Die zu billigeren Farbsorten verwendeten Teer- u. Teeröl-(Naphtalin-)rufse werden in Deutschland produziert und auch exportiert; bessere Rufsorten sind deutsche Ölrufse u. vor allem die aus den Vereinigten Staaten bezogenen amerikanischen Gasrufse. Als Firnisse werden benutzt die sogen. Harzfirnisse (Lsgg. von Harz in Mineralöl und Harzöl) für die billigen, und lithographische Firnisse, d. h. reine Leinölfirnisse, für die besseren Farben. Der Druckerschwärze setzt man noch unter Umständen Sikkative, Kopal- u. Bernsteinfirnisse und -lacke, bezw. Berlinerblau, Krapplack, Nigrosin etc. zu. Die wichtigste Prozedur der Fabrikation ist die Verreibung der vorgemischten Materialien, u. soll eine gute Schwärze beim Hinüberstreichen mit der Farbspachtel auch nicht die geringste Unebenheit zeigen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 115—16. Juni.) ROTH.

Charles F. Mabery, *Zusammensetzung des Texaspetroleums.* Es handelt sich um ein Öl aus der frisch erschlossenen Lucasquelle in Jefferson County, Texas. Dasselbe enthält in den Fraktionen 130—135°, 155—160° und 190—195° Kohlenwasserstoffe der Zus. $C_{12}H_{22}$, $C_{14}H_{28}$ und $C_{16}H_{30}$, also Glieder der Reihe C_nH_{2n-2} . Dieselben zeigen aber nicht die Eigenschaften ungesättigter Verbb., und nimmt Vf. zur Erklärung ihrer Zus. das Vorhandensein eines doppelten Methylenrings an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 264—67. 9/2. [April.] Case School of appl. Sc.) RUFF.

K. Charitschkoff, *Die nächste Frage der Leuchtöltechnik.* Um mit Petroleum gröfsere Leuchtkraft zu erzielen, kommt es, neben der richtigen Konstruktion der Petroleumleuchtapp., vor allem darauf an, daß die Erdöle eine gröfsere Beständig-

keit bei hohen Temperaturen erhalten u. von den leicht dissociierenden Teilen befreit werden. Zur Bestimmung der Beständigkeit eines Petroleums, d. h. zur Ermittlung des Grades seiner Dissociationsfähigkeit benutzt Vf. einen sehr einfachen, von ihm selbst konstruierten App. Derselbe besteht aus einem viereckigen Sandbade, durch das längs den Diagonalen zwei kupferne Röhren von 17 cm Länge gezogen sind, die sich außen zu einem T-Rohr vereinigen, das in Verb. mit einem Kühler ist. In jedes kupferne Rohr wird ein gläsernes, sogen. Indizierrohr eingestellt, die an den Hals von Retorten, in denen das zu prüfende Petroleum sich befindet, befestigt werden. Die Glasröhren sind 23 cm lang mit einer lichten Weite von 2 mm; das Sandbad trägt noch ein Thermometer bis 300° C. Zur Ausführung der Bestimmung füllt man die Retorte mit 5 g Petroleum, wärmt das Sandbad auf 275° vor und destilliert dann höchst vorsichtig in ca. 15 Minuten unter Vermeidung jeder Zers. das Petroleum, wobei ein Rückstand von etwa $\frac{1}{2}$ ccm hinterbleibt. Je nach der Dissociationsfähigkeit des gebrauchten Petroleums beobachtet man alsdann in dem herausgenommenen Indizierrohr a) feste schwarze Flecke, b) braune Flecke, c) eine Reihe schwarzer, feiner, punktartiger Flecke, d) matte Flecke oder e) Abwesenheit jeglicher Flecke. Die Indizierrohre können nach dem Abspülen mit Ä., Einstellen in h. Chromlsg. und nach dem Austrocknen wieder gebraucht werden. Aus der Unters. von etwa 50 Erdölen aus Baku u. Grosny im Indizierrohr zieht Vf., unter Berücksichtigung der sonst üblichen Prüfungsmethoden, folgende Schlüsse: 1. Der Dampf aller Naphtaprod. beginnt schon bei 250° sich zu zersetzen. Die Zers. ist besonders gut beim Rohpetroleum wahrzunehmen, so daß sich der neue Petroleummesser bei der Prüfung auf die Qualität des Petroleums überhaupt bewähren dürfte. — 2. Petroleum, das gut die üblichen Prüfungen besteht, hält öfters nicht die Probe im Petroleummesser aus. — 3. Die Eigenschaft, im Rohre Flecken zu bilden, hängt nicht nur von der Raffination, sondern viel mehr von der Zus. ab. Die Verss. zeigen, daß, je weniger hochadd. Bestandteile vorhanden sind, desto weniger Flecken gebildet werden. — 4. Petroleum, das diesen Verss. nicht aushält, kann nicht durch wiederholte Reinigung, sondern nur durch eine neu vorgenommene Dest. verbessert werden. — Die jetzigen Petroleumkontrollmethoden müßten daher in diesem Sinne erweitert werden, um ein Petroleum zu prüfen, das zu Leuchtzwecken in vielkerzigen Lampen ohne Docht dienen soll. Um ein derartiges Leuchtöl fabrikmäßig zu gewinnen, müßte man alle leicht dissociierbaren Teile des Petroleums durch kürzeres oder längeres Erwärmen der Petroleumdämpfe, die durch eine Reihe bis auf 275—300° erhitzte Rezipienten oder Röhren durchgeleitet werden, entfernen. (Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind. 8. 113—15. Juni.)

ROTH.

Joh. Körting, *Wassergas im Vergleich mit anderen brennbaren Gasen*. Wenn man feste Brennstoffe unter beschränkter Luftzufuhr so verbrennt, daß in den entstehenden Gasen noch eine möglichst große CO-Menge verbleibt, so daß dieselben noch weiter verbrannt werden können, so erhält man das *Generatorgas* (*Siemensgas*). Mischt man der Verbrennungsluft Dampf zu, so empfängt das Generatorgas einen Zusatz von H; es entsteht das sogenannte *Kraftgas* (*Dowson-, Misch-, Halbwassergas*). Leitet man durch vorher glühend gemachten festen Brennstoff Wasserdampf, so entsteht das sog. Wassergas. Am geeignetsten für die Darst. von Generatorgas, Kraftgas und Wassergas sind C-reiche Brennstoffe (Koks, Holzkohle, Anthracit). Sämtliche erwähnten Gase sind mehr oder weniger giftig; am gefährlichsten ist das Wassergas wegen seines hohen Gehaltes an CO und seiner Geruchlosigkeit. Das Kraft- und Generatorgas machen keinen Anspruch darauf, in Städten als Leucht-, Heiz- und Kraftmittel gebraucht zu werden; ihre Verwendung bleibt auf Fabriken etc. beschränkt. Die Hitzeentw. beim Verbrennen wird beim Wassergas zu 2700—2800° C., beim Leuchtgas zu 2300—2400° C., beim Kraftgas zu ca. 2000° C. u. beim Generatorgas noch

etwas weniger angegeben. Wegen dieser Eigenschaft eignet sich das Wassergas für Auerlicht vortrefflich. Der Verbrauch eines Auerbrenners an Wassergas wird im Mittel zu 150 l. pro Std. bei 75 HK. angegeben (für Leuchtgas für 56 HK. 100 l). Kraftgas und Generatorgas kommen für Auerlicht nicht in Betracht, sie scheiden für Leuchtzwecke völlig aus (2 l für 1 HK gegen 1,8 l).

Der Heizwert des Leuchtgases beträgt 4800—5100 WE. im cbm; Wassergas 2300 bis 2600 WE., Kraftgas 1100—1400, Generatorgas 800—1000 WE. Die Carburierung des Wassergases geschieht vielfach mit Petroleumrückständen. — Die Leuchtmachung durch Bzl. scheint ziemlich wertlos zu sein, hierzu tritt noch als Nachteil ein, daß sich das Bzl. in den Rohrleitungen abscheidet und damit die Leuchtkraft wieder schwindet. Andererseits neigt derartige Gas beim Brennen zur Rußbildung.

Vf. beschreibt die verschiedenen Wassergasverff. und legt den Wert der erzeugten Prodd. dar im Vergleich zum Steinkohlenleuchtgas und Kraftgas; derselbe kommt dabei zu folgenden Schlüssen: Handelt es sich um die Herstellung von eigenen, nur für Kraftzwecke zu benutzenden Anlagen, so vermag das Wassergas das Kraftgas nicht zu ersetzen. Für letzteres sprechen die bessere Ausnutzung des Brennstoffes, die sehr viel einfachere Behandlung und die Billigkeit der Anlage. Handelt es sich um die Erzielung sehr hoher Temperaturen für gewerbliche Zwecke, so nimmt das Wassergas die erste Stelle ein und ist für manche Zwecke geradezu unersetzlich. Hat man jedoch die höchsten Temperaturen nicht nötig, so verdient das Kraftgas den Vorzug. Für städtische Beleuchtungen ist das Steinkohlenleuchtgas noch immer am Platze, und es ist ausgeschlossen, daß das Wassergas carburiert oder rein unter deutschen Verhältnissen das Leuchtgas verdrängt. Die Wassergasanlagen können als vortreffliche Aushilfe auf den jetzigen Leuchtgasanstalten dienen, wenn Arbeitsschwierigkeiten entstehen, da man mit ersteren zur Not mit einer ungeübten Bedienung zu arbeiten vermag; ferner wenn die städtischen Verwaltungen zu lange gezögert haben, ihre Leuchtgasanlagen entsprechend zu vergrößern, dann bei Platzmangel und endlich, wenn der Koks schlecht verwertbar ist. (J. f. Gasbel. 44. 353 bis 357. 374—77. 18. u. 25/5. Linden-Hannover.) PROSKAUER.

H. Strache, *Bemerkungen zu vorstehendem Artikel des Herrn Joh. Körtling Wassergas im Vergleich mit anderen brennbaren Gasen.* (Vergl. vorstehendes Referat). Vf. betont, daß die Annahmen KÖRTING's bezüglich der Erträge aus den Nebenprodd. der Steinkohlengasfabrikation nicht den in den letzten Jahren thatsächlich obwaltenden Verhältnissen entsprechen. Durch noch zu veröffentlichende Zusammenstellungen wird Vf. beweisen, daß man das Wassergas billiger zu erzeugen vermag, als das Steinkohlengas. Das Wassergas-Auerlicht kostet nach den vom Vf. in Gemeinschaft mit JAHODA ausgeführten Messungen nur $\frac{1}{3}$ des Steinkohlen-Auerlichtes. Neben anderen, namentlich die STRACHE'schen Wassergasanlagen betreffenden Richtigstellungen, berührt Vf. schließlic die Giftigkeitsfrage. Das Wassergas-Auerlicht produziert weit weniger schädliche Verbrennungsprodd. — nur die Hälfte der CO_2 -Menge — als das Steinkohlengas-Auerlicht. Bei der immer größer werdenden Notwendigkeit, Ruß und Rauch zu vermeiden, ist gerade das Wassergas dazu berufen, große Dienste zu leisten. (J. f. Gasbel. 44. 377—80. 25/5. Wien.) PROSKAUER.

Bibliographie.

Bericht über die chemischen Industrien auf der Weltausstellung zu Paris 1900.
Herausgegeben von dem K. K. Österreichischen Generalkommissariate. Wien
1901. 4. III u. 68 SS. Mark 2.

Dupré, A., and Hake, H. W., Short Manual of inorganic Chemistry. 3. edition, re-written, with special reference to periodic law. London 1901. 8. 408 pg. with illustrations. cloth. Mark 9,40.

Encyclopédie universelle des Industries tinctoriales et des Industries annexes (teinture, impression, blanchiment, apprêts), publiée sous la direction de J. Garçon. Fascicule 1: Introduction et plan général, par J. GARÇON. Paris 1901. 8. 29 pg.

Fischer, O., Chemische Studien über die Alkaloide der Steppenraute (*Peganum harmala*). Erlangen (Pr. Luitp.-Festschr.) 1901. 4. Mark 0,80.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 121906 vom 25/1. 1900. [28/6. 1901].

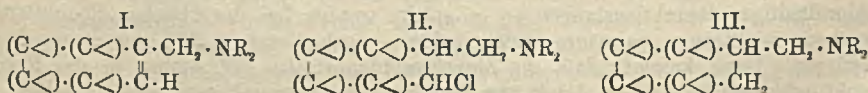
Hans Briegleb, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Erhitzung der Kontaktkörper*. Verwendet man bei der Darst. des Schwefelsäureanhydrids aus schwefeliger S. die Oxyde von Eisen, Kupfer oder Chrom als Kontaktmassen, so muß man die Temperatur des Kontaktraumes durch Zufuhr äußerer Wärme steigern. Dies geschieht gemäß vorliegender Erfindung dadurch, daß man die Erhitzung der Kontaktkörper durch Verbrennen von wasserstofffreiem, festem oder gasförmigem Brennmaterial, z. B. Koks, Anthracit, Holzkohle oder Kohlenoxyd, im Kontaktraum selbst bewirkt. Bei Anwendung von eisenoxydhaltigen Kontaktkörpern muß die Temperatur auf Silberschmelzhitze gehalten werden; hierzu ist eine, je nach der Temperatur der schwefeligen S. verschiedene, jedoch geringe Menge von Brennstoff erforderlich. Die geringe Menge der entstehenden Kohlensäure ist ohne Nachteil für die Schwefelsäurebildung.

Kl. 12n. Nr. 121744 vom 30/11. 99. [21/6. 1901].

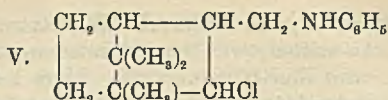
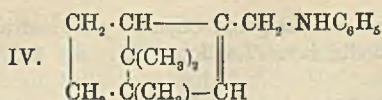
Karl Wülffing, Old Charlton (Kent, London, England), *Verfahren zur Darstellung von Eisenoxyduloxyd und Chlorammonium aus Eisenchlorürlaugen*. Die Eisenchlorürlaugen, welche beim Reinigen des Eisenblechs mittels Salzsäure als lästiges Abfallprod. erhalten werden, verwertet man unter Gewinnung von tiefschwarzem, eisenoxydhydratfreiem, beständigem, magnetischem Eisenoxyduloxyd, welches seiner Feinheit wegen für viele industrielle Zwecke brauchbar ist, und von eisenfreiem Chlorammonium, indem man die Laugen mit Eisenabfällen zur Trockne verdampft, den Rückstand (neutrales Eisenchlorür) in W. löst, mit Ammoniak teilweise sättigt, rührt oder Luft einleitet und erhitzt, nochmals mit etwas Ammoniak versetzt, das ausgeschiedene Eisenoxyduloxyd von der Chlorammoniumlsg. durch Filtration trennt und aus dem Filtrat das Chlorammonium auskrystallisiert.

Kl. 12o. Nr. 121976 vom 24/12. 99. [26/6. 1901].

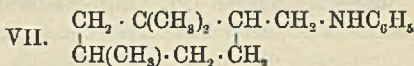
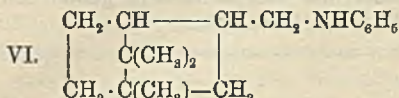
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Hexahydrobenzylaminbasen*. Die nach dem Verf. des Patents 119 879 (C. 1901. I. 1025) erhältlichen Tetrahydrobenzylaminbasen (I.) und Halogenhexahydrobenzylaminbasen (II.) gehen beim Behandeln mit reduzierenden Agenzien in Hexahydrobenzylaminbasen von der Formel III. über.



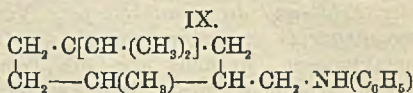
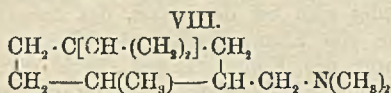
Aus den von dem Oxymethylencampheranilid abgeleiteten Basen IV. und V. erhält man durch Einw. von Natrium auf die alkoh. Lsgg. die Hexahydrobenzylamin-



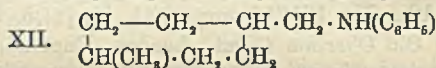
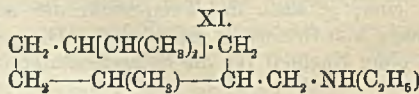
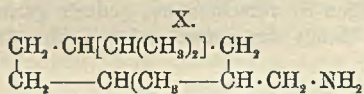
base (VI.), ein farbloses, dickes Öl, $K_{p_{20}}$. 220°. In analoger Weise entsteht aus *Trimethyltetrahydrobenzylanilin* und aus *Trimethylchlorhexahydrobenzylanilin* das *Trimethylhexahydrobenzylanilin* (VII.), ein farbloses, dickes Öl, $K_{p_{15}}$. 190°. Das aus



dem *Isopropylmethylhexahydrobenzyltrimethylamin* durch Einw. von Phosphorpentachlorid darstellbare *Isopropylmethylchlorhexahydrobenzyltrimethylamin* (ein farbloses Öl) liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eg.-Lsg. das *Isopropylmethylhexahydrobenzyltrimethylamin* (VIII.), ein farbloses, coniinartig riechendes Öl, $K_{p_{15-16}}$. 118—120°. Das aus dem *Isopropylmethylchlorhexahydrobenzylanilin* dargestellte *Isopropylmethylhexahydrobenzylanilin* (IX.) ist ein farbloses Öl, $K_{p_{33}}$. 215°.



Aus *Isopropylmethyltetrahydrobenzylamin* u. aus *Isopropylmethylchlorhexahydrobenzylamin* entsteht das *Isopropylmethylhexahydrobenzylamin* (X.), ein farbloses, coniinartig riechendes Öl, K_p . 226—228°. Das aus *Isopropylmethylchlorhexahydrobenzyläthylamin* dargestellte *Isopropylmethylhexahydrobenzyläthylamin* (XI.) ist ein farbloses Öl, K_p .



135—140°. Aus *Methylchlorhexahydrobenzylanilin* entsteht *Methylhexahydrobenzylanilin* (XII.), ein farbloses Öl, $K_{p_{30}}$. 195°. Die Hexahydrobenzylaminbasen sollen als Vorprodd. für die Darst. von Riechstoffen dienen.

Kl. 12 q. Nr. 121835 vom 27/3. 1900. [21/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 116 942 vom 24/5. 99.; vergl. C. 1901. I. 150.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Reduktion von Azokörpern*. Das im Hauptpatent für die Reduktion von Nitrokörpern beschriebene Verf. läßt sich zur Reduktion von Azokörpern verwerten, wenn man die Zinn- oder indifferente Kathode vorher mit einer Schicht Zinnschwamm überzieht, die Temperatur im Kathodenraum bis 60° hält und mit niederen Stromdichten, als in der Patentschrift 116942 angegeben, arbeitet. Die Formierung der Kathode kann man umgehen, wenn man bei Beginn der Elektrolyse eine verhältnismäßig geringe Menge elektrolytisch gefälltes, pulverförmiges Zinn zusetzt. Gegenüber der üblichen Reduktion mit Zinn und Salzsäure u. darauf folgenden Reduktion durch Elektrolyse bietet das vorliegende Verf. wesentliche Vorteile. Bei der Elektrolyse von zinnchloridhaltigen Reduktionslaugen — u. solche werden bei der üblichen Reduktionsmethode mit Zinn u. Salzsäure stets erhalten — geben erstens 20% der Stromarbeit verloren. Dazu kommt, daß die Zinnchloriddoppelsalze der Amine in der Regel recht wl. sind, sie fallen daher aus dem Reduktionsgemisch aus, so daß dasselbe, um es der Elektrolyse zugänglich zu machen, erst wieder durch größere Wassermengen verdünnt werden muß. Mit dieser Verdünnung ist aber natürlich neben der

Unbequemlichkeit der Apparatur wieder ein Spannungsmehrverbrauch verknüpft. Das neue Verf. vermeidet diese Schwierigkeiten, denn trotz der Anwesenheit einer nur kleinen Menge Zinn und des Säureüberschusses verläuft die Rk. immer nur bis zur B. von Zinnchlorür, woraus der elektrische Strom sofort unter vollkommener Ausnutzung der Stromenergie wieder metallisches Zinn abscheidet. Es kommt in keinem Stadium des Prozesses zur Ausscheidung von Zinnsalzen oder zur B. des schlecht elektrolysierbaren Zinnchlorids. Zum Schlusse der Operation finden sich im Reaktionsraume die zinnfreien salzsauren Amine in tadelloser Reinheit vor.

So geschieht z. B. die Darst. von *Phenylendiamid* aus *p-Amidoazobenzol* u. die des *Amido- β -naphthols* aus *Orange II* gemäß dem Verf. des Hauptpatents unter Beimengung einer geringen Menge elektrolytisch gefällten, pulverförmigen Zinns zu der aus einer salzsauren Lsg. von salzsaurem Amidoazobenzol bestehenden Kathodenfl. u. unter Verwendung verd. Schwefelsäure als Anodenfl., einer anodisch indifferenten Anode u. einer Zinn- oder indifferenten Kathode.

Kl. 12 q. Nr. 121899 vom 24/11. 99. [22/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. Das Verf. stützt sich auf die eine Beobachtung, dafs man, im Gegensatz zu der bisher ganz allgemein verbreiteten Ansicht, der zu reduzierende Körper müsse sich in Lösung befinden (vgl. HÄUSSERMANN, Chem. Ztg. 1893. 9 u. 209, u. ELBS, ebenda; ferner STRAUB, DRP. 79731, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. R. 519 u. C. 95. I. 1093 und DRP. 100234, C. 99. I. 720) auch ohne besondere Lösungsmittel, wie Alkohol, Nitrokörper, in glatter Weise in Azo- und Hydrazoverb. überführen kann. Als Kathodenlauge dient eine alkal. Lösung irgend eines Metalles, bezw. Metalloxyds, wie Zink, Zinn, Blei etc., welcher der zu reduzierende Nitrokörper zugesetzt wird, z. B. eine Bleinitratlg., welche mit so viel Ätznatron versetzt ist, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Als Kathode kann man entweder dasjenige Metall, dessen alkal. Lsg. den Elektrolyten bildet, verwenden, oder auch Eisen, Nickel, Platin etc. Die Anode, durch ein Diaphragma von der Kathode getrennt, besteht aus Kohle, Platin etc., je nach der Natur der Anodenlauge, als welche man eine Lsg. von Soda, Natriumsulfat oder Natriumchlorid verwenden kann. Im letzteren Falle wird dann gleichzeitig mit der Reduktion an der Kathode an der Anode Chlor entwickelt, so dafs sich die Stromkosten auf zwei Produkte verteilen. Die Kathodenstromdichte kann sehr verschieden sein, doch empfiehlt es sich, dieselbe nicht zu niedrig zu wählen. Durch ein kräftiges Rührwerk wird die Kathodenlauge in beständiger starker Bewegung gehalten. Da sich, besonders bei Anwendung einer höheren Kathodenstromdichte, der Elektrolyt stark erwärmt, so ist es nötig, durch geeignete Kühlvorrichtungen eine etwaige Verflüchtigung des betreffenden Nitrokörpers zu verhindern. Während der Elektrolyse scheidet sich ein Teil des in Lsg. befindlichen Metalles schwammig bis pulverig an der Kathode ab. Nach Beendigung der Elektrolyse wird dieses abgeschiedene Metall in SS. gelöst und wandert dann wieder in den Elektrolyten zurück. Je nachdem man Azo- oder Hydrazoverbb. herstellen will, wird die Elektrolyse früher oder später unterbrochen. Die zur Reduktion nötige Zeit muß bei jedem einzelnen Nitrokörper empirisch festgestellt werden. Die betreffenden Azo-, bezw. Hydrazokörper werden auf bekannte Weise isoliert.

Kl. 12 q. Nr. 121900 vom 1/12. 99. [25/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 121899 vom 24/11. 99.; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs bei Verwendung von solchen Kathodenmetallen, deren Oxyde (z. B. Bleioxyd) in Alkali l. sind, die Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Azo- u. Hydrazoverbb. auch ohne Zusatz von alka-

lischen Lsgg. von Metalloxyden stattfindet. In diesem Falle wird als Kathodenlauge aufer dem Nitrokörper nur eine wss. Lsg. von Ätzalkalien verwendet. Selbstverständlich löst sich das Ätzalkali auch durch alle diejenigen Alkaliverbb. (z. B. Kochsalz) ersetzen, aus denen durch den elektrischen Strom an der negativen Elektrode Ätzalkali entsteht.

Kl. 22a. Nr. 122065 vom 15/5. 1892. [28/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 118655 vom 2/4. 92.; C. 1901. I. 656.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen aus p-Tolyl- α_1 - α_2 -Naphtylaminsulfosäure*. Die gemäß dem Hauptpatent an letzter Stelle benutzte α_1 - α_2 -Phenylnaphtylaminmonosulfosäure wird durch die *p-Tolyl- α_1 - α_2 -Naphtylaminmonosulfosäure* (vgl. Patentschrift-71158; Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. R. 1027; C. 94. I. 255) ersetzt. Als besondere Ausführungsform sind Kombinationen erwähnt, welche man erhält, wenn an erster Stelle die Diazoverbb. von Anilin, α - u. β -Naphtylamin, p-Nitranilin, m-Amidobenzol-sulfosäure, Amidosalicylsäure, α_1 - α_2 - u. β_1 - β_2 -Naphtylaminsulfosäure verwendet werden.

Kl. 22a. Nr. 122066 vom 11/7. 1895. [28/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu 118655 vom 2/4. 92.; früheres Zus.-Pat. 122065, vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen aus α_1 - α_2 -Alkylnaphtylaminsulfosäure*. Bei der Darst. blauer licht- und walkechter sekundärer Disazofarbstoffe gemäß den Patenten 118655 (C. 1901. I. 654) u. 122065 (vorstehend) kann man an Stelle der dort erwähnten Alkyl- α_1 - α_2 -Naphtylaminsulfosäuren auch durch fette Alkyle substituierte α_1 - α_2 -Naphtylaminsulfosäure verwenden; kuppelt man *Alkyl- α_1 -Naphtylamin- α_2 -monosulfosäuren* mit den Diazoderivaten derjenigen Amidoazoprodukte, welche man durch Einw. von Diazoverbb. auf α -Naphtylamin oder die sogen. CLÈVE'schen α_1 - β_1 - und α_1 - β_2 -Naphtylaminsulfosäuren erhält, so entstehen blaue bis violette Wollfarbstoffe. Als Alkyl- α_1 -Naphtylamin- α_2 -monosulfosäure ist die durch Alkalien von α_1 -Naphtylamin- α_2 -sulfosäure erhaltliche *Methyl-* und die *Äthyl- α_1 - α_2 -Naphtylaminsulfosäure* angegeben.

Kl. 40a. Nr. 121800 vom 14/3. 99. [19/6. 1901].

Frederick William Martino, Sharrow (Sheffield), u. **Frederic Stubbs**, Edegate (Sheffield), *Verfahren zur Fällung von Gold aus Chlorid- oder Bromidlösungen*. Um das Gold aus den bei dem *Permanganatprozeß* erhaltenen Chlorid-, bezw. Bromidlsgg. auszufällen, wird *Acetylen* durch dieselben hindurchgeleitet oder *Calciumcarbid* der Fl. hinzugefügt und so naszierendes Acetylen erzeugt; in beiden Fällen wird das Gold ausgeschieden. Ist freies Chlor oder Brom in den Goldlsgg., so wird dasselbe, durch Durchleitung eines Luftstromes, vorher entfernt, da es sonst durch Carbid oder Acetylen neutralisiert werden müßte! Eine kleine Menge etwa vorhandenen *Permanganats* wird durch das Carbid oder Acetylen augenblicklich zersetzt, u. die Goldausscheidung geht dann schnell vor sich! Durch Wärme kann das Verf. unterstützt werden. Die folgenden Gleichungen erläutern den Prozeß, je nachdem Chlorid oder Bromidlsgg., Acetylen oder Carbid zur Anwendung kommt:

1. $2\text{AuCl}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{Au}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.
2. $4\text{AuBr}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{Au}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$.
3. $2\text{AuCl}_3 + 3\text{CaC}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Au}_2 + 3\text{CaO} + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.
4. $4\text{AuBr}_3 + 3\text{CaC}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Au}_4 + 3\text{CaO} + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$.

Kl. 40a. Nr. 121801 vom 8/12. 99. [18/6. 1901].

Jules Léon Babé u. **Alexis Tricart**, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Stoffen durch Destillation*. Dem Reduktionsgemisch von Zink-erz und Kohle wird Natriumcarbonat in bestimmtem Verhältnis (Zinkerz 1000, Soda 150, Kohle 150 g) zugesetzt, wodurch das Zink erheblich schneller zu extrahieren ist. Zinkreiche Erze werden direkt auf diese Weise auf Zink verarbeitet. Zinkarme

Erze werden dagegen zunächst, nachdem sie unter Zusatz von Soda und Kohle brikettiert sind, im Ofen auf Zinkrauch verarbeitet, welcher seinerseits, mit Kohle und Soda vermischt, bei der Destillation sein Metall viel leichter als das rohe gebrannte Erz abgiebt.

Kl. 40 a. Nr. 122091 vom 15/5. 1900. [21/6. 1901].

F. Brünjes, Langelsheim a. Harz, *Verfahren zum Aufschließen von zink- und bariumhaltigen Kupferschlacken*. Die eine ziemlich konstante Verb. von Bariumsulfid mit kieselsaurem Zinkoxyd und freiem Zinkoxyd darstellenden Schlacken werden fein gemahlen mit 50—70% Natriumsulfat und 10—20% Reduktionskohle innig gemengt und im Sodaofen geglüht. Die Menge der Reduktionskohle muß so bemessen sein, daß etwa nur die Hälfte des angewandten Natriumsulfats zu Natriumsulfid reduziert wird. Sobald die anfänglich dünnflüssige Schmelze beginnt, breiartig zu werden, wird sie ausgezogen u. in geschlossenen Kästen unter Luftabschluss erkalten gelassen.

Es treten bei der Schmelze folgende Rkk. auf: $BaS + Na_2SO_4 = BaSO_4 + Na_2S$; letzteres findet in der Schmelze freies ZnO vor: $ZnO + Na_2S = ZnS + Na_2O$; letzteres zerlegt das kieselsaure Zinkoxyd unter B. von Zinkoxyd, Natron u. Kieselsäure. Die der Schmelze zugesetzte Reduktionskohle reduziert Na_2SO_4 zu Na_2S . Nun bilden: $ZnO + Na_2O + Na_2S = ZnS + 2Na_2O$. Weiter bildet das in der Schlacke vorhandene Eisen die Doppelverb. von Eisen-Natriumsulfid.

Die Schmelze wird mit W. ausgelaut, der Rückstand, aus Zinksulfid u. Bariumsulfat bestehend, findet, getrocknet und gemahlen, zur Herst. von Farbe (*Lithopone*) Verwendung. Setzt man der Schmelze so viel Kohle zu, daß sämtliches Natriumsulfat reduziert wird, so läßt sich aus der Schmelze die Doppelverb. Barium-Eisen-Natriumsulfid auslaugen, und es bleibt fast reines Zinksulfid zurück, das auf Zink zu Gute gemacht wird.

Kl. 40 b. Nr. 121802 vom 7/7. 99. [18/6. 1901].

Deutsche Magnalium-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt durch Elektrolyse*. Die elektrolytische Abscheidung des Magnesiums geschieht aus feuerflüssigen Magnesiumhalogenverbind. (*Carnallit*, *Tachhydril*) unter Anwendung einer Kathode aus Aluminium-Magnesiumlegierung anstatt der bisher gebräuchlichen Kathode aus Aluminium allein, wodurch die Temperatur der Schmelze niedriger (unter Rotglut) als sonst gehalten werden kann, da die Aluminium-Magnesiumlegierung viel niedriger schmilzt, als das reine Aluminium. Zur Aufrechterhaltung dieser Temperatur und je nach der Zus., welche die Legierung haben soll, wird während der Elektrolyse Aluminium nachgetragen. Dabei ist eine Herabführung der in den oberen Schichten des Regulus aufgenommenen Magnesiummengen nach dem Boden des Gefäßes möglich, wodurch eine gleichmäßige Legierung erzielt wird. Außerdem ist bei der niederen Temperatur auch die Gasabsorption wesentlich vermindert, was die an u. für sich schon erhebliche Widerstandsfähigkeit der Legierung gegen sekundäre chemische Einw. erhöht. Die Gleichmäßigkeit der Legierung kann übrigens noch dadurch gefördert werden, daß man das Schmelzgefäß nur an seiner Bodenfläche erhitzt, so daß also das flüssige Metall die Wärme indirekt auf den geschmolzenen Elektrolyten überträgt. Hierdurch wird eine lebhaftere Kreisbewegung des Metalls erzielt, weil die darüber stehende weniger h. Schmelze beständig kühlend auf die Oberfläche des Metalls einwirkt, so daß die oberen Metallschichten herabsinken, während vom Tiegelboden h. Metall emporsteigt.

Kl. 53 t. Nr. 121579 vom 17/11. 97. [19/6. 1901].

Jean Peeters, Schaarbeck b. Brüssel, *Verfahren zum Auswaschen von Hefe mit verdünnter Essigsäure zwecks Herstellung von Nährpräparaten*. Um der Hefe die hauptsächlich bitter schmeckenden Stoffe zu entziehen, wird die verd. Hefe durchgeseiht u. dann wiederholt mit W. gewaschen, welchem etwa $\frac{1}{1000}$ Essigsäure

zugesetzt ist. Die Wiederholung der Auswaschung richtet sich nach der Natur der Hefe und dem beabsichtigten Zweck; im allgemeinen wird eine viermalige Waschung unter Absetzenlassen und Entfernen der Waschlfl. genügen, um die Hefe für die spätere Herst. von Nährpräparaten geeignet zu machen. Bei der bisherigen Verwendung von Waschwasser, welches Salzsäure, Schwefelsäure, Milchsäure, Citronensäure oder Weinsäure enthält, findet kein gutes Absetzen der gewaschenen Hefe statt, so daß das Entfernen der Waschlfl. Schwierigkeiten macht. Bei Anwendung von Essigsäure besitzt der Absatz der Hefe auch das geringste Maß, so daß die Entfernung der Waschlfl. schnell und vollständig erfolgen kann. Die Essigsäure hat ferner den Vorzug, der Hefe keinerlei spezifischen Geschmack zu geben, die Unreinigkeiten schnell aufzunehmen und festzuhalten, sowie keine Zersetzungen der Hefe zu veranlassen.

Kl. 53i. Nr. 121997 vom 6/6. 1900. [25/6. 1901].

Brat, Rummelsburg b. Berlin, *Verfahren zur Überführung von Leim in ein leicht lösliches, wenig klebendes und nicht gelatinierendes Nährpräparat*. Leim wird in wss. Lsg. unter Zusatz geringer Mengen SS. (Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige S., Phosphorsäure) oder Alkalien (Soda) längere Zeit auf Temperaturen unter 100° (60—80, bezw. 90°) erwärmt, worauf die Lsgg. neutralisiert und nach Befreiung von dem durch die Neutralisierung entstehenden Salz (mittels Dialyse) zur Trockne gebracht werden. Man erhält ein poröses, leicht pulverisierbares Prod., welches ll. in k. W., in hohen Konzentrationen nicht gelatinierbar ist, welches zur Herst. von Krankenkost und für Volksernährung geeignet ist.

Kl. 80b. Nr. 121766 vom 15/5. 1900. [10/6. 1901].

Wilhelm Knabe, Warstein i. W., *Verfahren zur Herstellung eines dauernd plastisch bleibenden Modellierthons*. Dem Thon werden neben der bisher bereits zu gleichem Zweck gemachten Zumischung von Terpentin, Glycerin, Fette, Öle od. dgl. etwa 10—50% Vaseline oder Petroleumrückstände zugemischt.

Kl. 80b. Nr. 121896 vom 18/6. 99. [13/6. 1901].

Valdemar Kjeldsen, Beckum-Ennigerloh, *Verfahren zur Herstellung eines vermahlfähigen Rohgemenges für die Portlandcementfabrikation*. Um das für das Vermahlen und Zerkleinerung des Rohgemenges von Portlandcement zu Rohmehl oder Rohmischung notwendige Trocknen zu umgehen, wird das feuchte Rohgemenge mit einer geringen Menge gebrannten Kalkes versetzt. Der geringe Zusatz an gebranntem Kalk bindet während der Zerkleinerung das W. der Rohmaterialien (in gleicher Weise, wie man von dieser Eigenschaft des gebrannten Kalks bereits durch Zumischung zu Düngestoffen oder auch feuchten Schlackengranalien zwecks Trocknung, bezw. Trockenerhaltung seit langem Gebrauch macht) und gibt ein vermahlfähiges Gemenge.

Kl. 85a. Nr. 120589 vom 17/1. 1900. [1/6. 1901].

Charles Vogt, Mülhausen i. E., *Verfahren zum Imprägnieren von Flüssigkeiten mit Gasen, insbesondere mit Kohlensäure*. Die zu imprägnierende Fl. wird mittels einer Düse in Staub- oder Nebelform (an Stelle der mittels einer Brause bisher erzeugten Regenform) in den mit Gas (Kohlensäure) gefüllten Raum eingetrieben. Das Gemenge von Flüssigkeitsnebel u. Kohlensäure durchströmt sodann ein längeres, vielfach gewundenes Schlangenrohr und wird durch eine am Ende desselben befindliche Brause in ein Sammelgefäß gespritzt, aus dem die gasgesättigte Fl. abgelassen werden kann.

Schluss der Redaktion: den 24. Juni 1901.