

Apparate.

A. Richardson, Ein Kerosenölgebläse. Vf. hat ein Ölgebläse konstruiert, welches sich ebenso wie ein Gasgebläse zum Glasblasen u. anderen Zwecken eignet und besonders in Gegenden, wo Gas nicht zur Verfügung steht, mit Vorteil gebraucht werden kann. Vegetabilische Öle liefen sich, da sie zu leicht verkohlen, nicht anwenden, dagegen erwies sich Kerosenöl als sehr geeignet. Der Apparat besteht aus einem Metallrohr, welches, in spitzem Winkel über einem Ölbehälter stehend, mit letzterem durch ein flaches Rohr, den Dochthalter, verbunden ist. Das Metallrohr besitzt auf der niedrigeren Seite eine Verschlusskappe, durch deren Mittelpunkt das mittels einer Schiene nach vorn und hinten verschiebbare Gebläserohr hindurchgeht. Vom Ölbehälter geht durch das Verbindungsrohr und rund um die Innenseite des Metallrohres ein Docht wieder in das Öl zurück, welcher durch ein Rohr von Eisendrahtgaze festgehalten wird. Ein in das Öl tauchender Asbestfaden geht durch den Dochthalter u. liegt an dem offenen Ende des Metallrohres. Durch Anzünden dieses Asbestfadens erhält man zunächst eine kleine Flamme an der Mündung des Metallrohres, und beim Ingangsetzen der Blasebälge schreitet die Verbrennung fort über die Oberfläche der den Docht aufsen umhüllenden Drahtgaze. Die Größe der Flamme läßt sich durch Vor- oder Zurückschieben des Gebläserohres beliebig regulieren. (Proceedings Chem. Soc. 17. 151—52. 17/6. [15/6.]) FAHRENHORST.

G. W. Russel, Ein leicht zu konstruierendes Barometer. Das 8—10 mm Durchmesser besitzende Rohr *BC* wird in eine Kapillare ausgezogen, gebogen, wie die Figur 15 zeigt, in bekannter Weise graduirt und sorgfältig gereinigt und getrocknet. Man schm. bei *e* ein Rohr an von ca. 0,6 mm Durchmesser und biegt es so, daß *gh* ca. 800 mm lang ist. Am anderen Ende von *BC* befestigt man das wie die Figur zeigt gebogene Rohr *Ket* mittels eines Korkes. Nun bringt man an der Schlauchverb. *Y* eine Anzahl mit H_2SO_4 gefüllter U-Röhren an und saugt Luft durch den App., bis aller Wasserdampf entfernt ist, läßt dann *gh* in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß *p* tauchen u. befestigt an *Y* den Trichter *a*. Zur Füllung wird nun Quecksilber von einer Temperatur von 105—120° durch *Ket* gegossen, bis die Biegung 40—50 mm hoch gefüllt ist, dann *b* geschlossen und *d* geöffnet, so daß das Quecksilber über das Ende von *t* steigt. Nun schließt man wieder *d*, öffnet *b* und füllt das Rohr *BC* mit *h*. Quecksilber, bis letzteres in *p* überläuft, indem man dabei

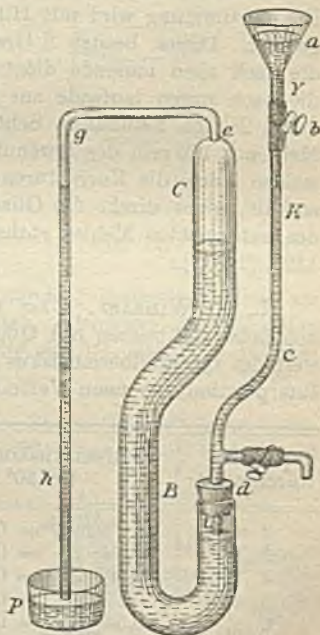


Fig. 15.

BC mit einem Bunsenbrenner vorsichtig erhitzt. Ist das Rohr gefüllt, öffnet man *d* und läßt das Quecksilber ausfließen, so daß seine Höhe in *BC* fällt. Nun erhitzt man es einige Zeit auf Siedetemperatur, schließt *d* und läßt wieder Quecksilber einfließen, bis es in *p* überläuft. Diesen Vorgang kann man oft wiederholen, doch ist eine Wiederholung meist ausreichend. Man läßt den App. einige Tage stehen und schm. dann die Kapillare bei *e* ab. Ein so dargestelltes Barometer genügt für alle gewöhnlichen Laboratoriumszwecke. (Amer. Chem. J. 25. 508—10. 20/6. [13/3.] Roanoke, Va., High School.)
FAHRENHORST.

Porter W. Shimer, *Ein besonderer Tiegel für Kohlenstoffverbrennung*. Während bei dem früher beschriebenen Tiegel (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 557; C. 99. II. 458) die Kühlung seines oberen Teils einerseits durch W. bewerkstelligt wurde, welches den hohlen Stopfen durchfloß, andererseits durch Umwickeln mit einem feuchten Docht, ist bei dem jetzt angegebenen der Docht durch einen am Tiegel angebrachten Kühlraum ersetzt, welcher von W. durchströmt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 227—29. 27/2. [April.])
RUFF.

E. Fleurent, *Über ein Densimeter, bestimmt zur Ermittlung des Backwertes der Mehle*. Die vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 755; C. 97. I. 163) angegebene Methode zur quantitativen gewichtsanalytischen Bestimmung des Gliadin-gehalts des Klebers ist für die Praxis zu zeitraubend und umständlich. Vf. hat daher eine einfache, rasch ausführbare Methode ausgearbeitet, die in der Bestimmung der D. einer alkoh. Lsg. des in einer bestimmten Menge Mehl enthaltenen Gliadins besteht. Die Bestimmung wird mit Hilfe eines besonderen Aräometers, des *Gliadimeters* ausgeführt. Dieses besitzt 2 Graduierungen ($T = 20^\circ$) mit gemeinsamem Nullpunkt; die nach oben laufende dient zur Einstellung des A., der 74° (G.-L.) besitzen soll, die nach unten laufende zur Bestimmung der D. der Gliadinlsg. Diese Lsg. wird durch $2\frac{1}{2}$, bis 3stündiges Schütteln der 5 g trockenem Kleber entsprechenden Menge Mehl mit 150 ccm des erwähnten A. gewonnen. Eine dem App. beigegebene Tabelle, welche auch die Korrekturen für Temperaturschwankungen zwischen 18 und 22° enthält, giebt direkt die Gliadinmenge an, welche in 100 Teilen trocknen Klebers des untersuchten Mehles enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1421 bis 1423. [10/6.*.])
DÜSTERBEHN.

L. W. Winkler. *Über den Korrektionswert des Quecksilbermeniskus*. Vf. hat den beim Kalibrieren mit Quecksilber, Messen der Gase etc. benötigten Korrektionswert des Quecksilbermeniskus in Glasröhren von neuem bestimmt u. gelangt durch Interpolation von neun Versuchsreihen zu folgender Tabelle:

Röhren- durchmesser	Meniskuskorrektion bei 20° C.	Röhren- durchmesser	Meniskuskorrektion bei 20° C.
2 mm	0,27 mm = 0,001 ccm	14 mm	0,58 mm = 0,089 ccm
3 "	0,38 " = 0,003 "	15 "	0,55 " = 0,097 "
4 "	0,46 " = 0,006 "	16 "	0,53 " = 0,106 "
5 "	0,51 " = 0,010 "	17 "	0,51 " = 0,115 "
6 "	0,54 " = 0,015 "	18 "	0,49 " = 0,124 "
7 "	0,56 " = 0,022 "	19 "	0,47 " = 0,132 "
8 "	0,58 " = 0,029 "	20 "	0,45 " = 0,141 "
9 "	0,60 " = 0,038 "	21 "	0,44 " = 0,152 "
10 "	0,61 " = 0,048 "	22 "	0,43 " = 0,163 "
11 "	0,61 " = 0,058 "	23 "	0,42 " = 0,174 "
12 "	0,61 " = 0,069 "	24 "	0,41 " = 0,185 "
13 "	0,60 " = 0,080 "	25 "	0,40 " = 0,196 "

deren Werte bei weiten Röhren um ein Beträchtliches größer sind, als die BUNSEN'schen Werte. (Z. anal. Ch. 40. 403—4. Juni. Univ.-Lab. des Herrn Prof. C. VON THAN. Budapest.) Woy.

Edmund Thiele, *Eine neue Bürettenform.* (Z. anal. Ch. 40. 405—6. — C. 1901. I. 293.) Woy.

Huge Sinnhold, *Ein neuer Extraktionsapparat.* (Z. anal. Ch. 40. 407. — C. 1901. I. 1257.) Woy.

Alfred Stock, *Über einen neuen Thermoregulator und eine einfache Vorrichtung zur Erleichterung des Filtrierens bei analytischen Arbeiten.* Die bisherigen Thermoregulatoren mit Quecksilberfüllung leiden an dem Mangel, daß die sperrende Quecksilberoberfläche bei längerer Benutzung der App. durch den Einfluß des Leuchtgases verunreinigt und oxydiert wird. Vf. vermeidet diesen Übelstand durch Einschlebung eines Glasschwimmers *A* (Fig. 16). Die Erweiterung *C* des Rohres *B* wird mit Watte gefüllt und reinigt das Gas *G* von Staub und Rostteilchen. Die kleine Öffnung *D* verhindert eine völlige Unterbrechung der Gasleitung. Die Verbindung des Rohres *B* mit dem U-Rohre erfolgt durch einen Gummischlauch *E*. Der App. ist durch MAX KÄHLER u. MARTINI-Berlin W. zu beziehen.

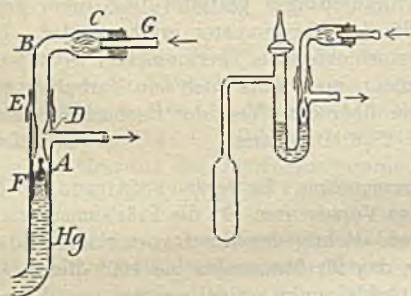


Fig. 16.



Fig. 17.

Die aus Fig. 17 verständliche Vorrichtung, ein durch 2 Gummibändchen am Becherglase befestigter, entsprechend gebogener Glasstab, erleichtert die Filtration außerordentlich, da sie eine Hand frei läßt. (Chem.-Ztg. 25. 541. 26/6. I. chemisches Inst. der Univ. Berlin.) Woy.

W. v. Heygendorf, *Neuer Schraubenquetschhahn.* Dieser (Fig. 18) kann 1. wie jeder bisher übliche Quetschhahn zum Absperren von Fil. Verwendung finden, und 2. ermöglicht er einen sehr feinen u. geregelten Abfluß der Fl., so daß er gewissermaßen als Universalquetschhahn dienen kann.

Im ersten Falle, z. B. beim Anfang des Titrierens, wo man zunächst noch ein reichliches Zufießen der Titrationsfl. bewerkstelligen will, gestattet der Quetschhahn dieses durch einen Fingerdruck auf die beiden äußeren Ansatzstücke. Ist die Titration schließlich fast am Ende, so kann 2. mittels der Schraube ein ruhiges, vollkommen geregeltes Zutropfen der zum Schlusse der Reaktion dienenden Tropfen bewirkt werden, wodurch die Anforderungen an die manuellen Fertigkeiten des Titrierenden bedeutend herabgemindert werden.



Fig. 18.

Der durch die Schraube ermöglichte ganz regelmässige Abfluß einer Fl. erleichtert ferner das Abheben eines Filtrats vom Nd. wesentlich. Man verwendet hierzu einen Heber, den man angesaugt in die abzubehende, geklärte Lsg. bringt. Der Heber ist an seinem längeren Ende mit einem kurzen Gummischlauch mit daran gefügter Glasspitze versehen. An dem Gummischlauch ist der Schraubenquetschhahn angesetzt, durch welchen man einen geregelten Zufluß des über dem Nd. stehenden Filtrats bewirkt, so daß das Abziehen der Fl. unbeaufsichtigt vor sich gehen kann. Ist das Filtrat bis dicht über den Nd. abgelaufen, so wird durch Zuschrauben der weitere Zulauf unterbrochen, der Nd. erneut ausgewaschen, absitzen gelassen u. darauf wieder durch Öffnen des Quetschhahns das Abziehen begonnen.

Der Schraubenquetschhahn ist von der Firma FRANZ HUGERSHOFF zu Leipzig zu beziehen und derselben gesetzlich geschützt. (Pharm. Centr.-H. 42. 411—12.)

ARENDT.

L. Marchis, *Die dauernden Änderungen des Glases und die Verschiebung des Nullpunktes bei Thermometern. II. Beitrag zur Untersuchung der Härtung und des Anlassens des Glases.* (Vgl. Z. physik. Ch. 29. 1; C. 99. II. 5). Auf Grund theoretischer und experimenteller Unterss. über den Einfluß der plötzlichen und allmählichen Abkühlung auf die Gläser die an der Hand der Anschauungen von DUHEM durchgeführt wurden, kommt der Vf. zu dem Schluss, daß diese Theorie in einer sehr großen Anzahl von Fällen vorauszusagen gestattet, wie unter gegebenen Umständen, die Änderung sein wird, die das Thermometer erfahren wird. Indessen darf man sich nicht begnügen, die Vorgeschichte eines Thermometers zu untersuchen, welches zu einer bestimmten Messung dient, man muß auch sein Verhalten nach der Benutzung kennen, um richtige Schlüsse über den Wert der Beobachtung ziehen zu können. (Z. physik. Ch. 37. 553—604. 28/6. Bordeaux.)

BODLÄNDER.

L. Marchis, *Über die Präzisionsthermometrie.* Es werden auf Grund der Unterss. des Vf. (vgl. vorstehendes Referat) einige Vorschriften für die Präzisionsthermometrie gegeben. Insbesondere wird gezeigt, wie wichtig der von RAOULT und anderen benutzte Kunstgriff ist, ein Thermometer, das für Messungen bei 100° dient, beständig auf 100°, ein Thermometer, das für Gefrierpunktserniedrigungen wss. Lsgg. dient, beständig bei etwa 0° aufzubewahren, damit die günstigen Wirkungen des Anlassens des Glases bei der Herstellung des Thermometers nicht durch das Härten bei plötzlichen Temperaturerniedrigungen wieder aufgehoben werden. (Z. physik. Ch. 37. 605—12. 28/6.)

BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Rothe, *Über die elektromotorischen Kräfte des Kontaktes und die Theorie der Ionen.* Um die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektromotorischen Kraft schnell und sicher bestimmen zu können, muß man die große Oberfläche des Quecksilbers mit dem wl. Merkursalz des Anions bedecken, das Bestandteil der untersuchten Lsg. ist. Das Maximum der Oberflächenspannung tritt bei um so höherer elektromotorischer Kraft ein, je konzentrierter die untersuchte Lsg., Schwefelsäure oder Salzsäure, ist. Die beim Maximum oder beim Kurzschluss der beiden Quecksilbermassen gehobenen Quecksilbermengen nehmen bei zunehmender Konzentration ab. Die Resultate stehen qualitativ und quantitativ mit der Theorie von NERNST im Einklang. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1478—81. [17/6*.])

BODLÄNDER.

J. C. Mac Lennan, *Elektrische Leitfähigkeit in Gasen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt sind.* Die Gase wurden der Einw. der Strahlen ausgesetzt, die aus der Vakuumröhre durch ein Aluminiumfenster austreten. Die Wirkung rührt nicht von

Röntgenstrahlen her. Sie besteht in einer Ionisation des Gases. Bei Strahlen von gegebener Intensität ist die Ionisation dem Drucke des Gases proportional. Dagegen ist sie bei gleichem Druck, wie Verss. mit Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Stickoxyd zeigten, von der Natur des Gases unabhängig. (Z. physik. Ch. 37. 513—45. 28/6. Lab. von J. J. THOMSON.)

BODLÄNDER.

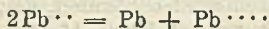
E. Abel, *Bemerkungen zu R. Luther's Arbeit: Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen.* Einwandsfreier als es LUTHER gethan hat (Z. physik. Ch. 36. 385; C. 1901. I. 811), liefse sich feststellen, ob beim Gleichgewicht zwischen Cupri- u. Cuproionen u. Kupfer die Entladungsspannung der Cupriionen in metallisches Kupfer oder in Cuproionen ebenso groß ist wie die der Cuproionen, wenn man die Entladungsspannung der Cupriionen bei einem Überschuss derselben über die Gleichgewichtskonzentration misst, diesen Überschuss immer geringer macht und schließlich auf den Überschuss Null extrapoliert. Solange noch Cupriionen vorhanden sind, kann sich kein Kupfer abscheiden, und die elektromotorische Kraft zwischen Platinelektrode und Lsg. entspricht nur dem Übergang der Cupriionen in Cuproionen. Erst wenn die Cupriionen mit den Cuproionen im Gleichgewicht sind, misst man die Entladungsspannung der Cuproionen zu Kupfer und kann dann beurteilen, ob sie der extrapolierten Entladungsspannung Cupriionen gegen Cuproionen gleich ist. (Z. physik. Ch. 37. 623—25. 28/6. Wien.)

BODLÄNDER.

B. D. Steele, *Ein Modell zur Demonstration von Ionenbeweglichkeits- und Überführungsmessungen.* Das Modell, wegen dessen Beschreibung auf das Original verwiesen werden muß, dient hauptsächlich zur Demonstration der von dem Vf. (J. Chem. Soc. London 79. 414; C. 1901. I. 492. 990; vgl. auch ABEGG, S. 9) benutzten Methode zur Messung der Überführungszahlen (Z. f. Elektrochemie 7. 729—31. 27/6. Breslau. Physik.-chem. Abt. des Univ.-Lab.)

BODLÄNDER.

E. Abel, *Beitrag zur Theorie des Akkumulators.* Man kann sich die Vorgänge im Akkumulator außer auf anderen Wegen auch dadurch verständlich machen, daß ein Metalloxyd einer mittleren Oxydationsstufe immer von selbst zum Teil, meist zu einem sehr kleinen Teil in Metall und höheres Oxyd zerfallen muß. Berücksichtigt man nur die Ionen, so muß die Rk. an der Bleischwammlektrode stattfinden:



An der Anode sind Ionen $\text{Pb}^{\bullet\bullet\bullet}$ in gewisser Zahl vorhanden, die direkt aus dem PbO_2 entstehen. Der Akkumulator könnte als eine Konzentrationskette für die $\text{Pb}^{\bullet\bullet\bullet}$ -Ionen aufgefaßt werden. Wenn durch den Strom die $\text{Pb}^{\bullet\bullet\bullet}$ -Ionen an die Kathode gebracht werden, reagieren sie mit dem Pb unter B. von $2\text{Pb}^{\bullet\bullet}$ -Ionen. Allerdings ist schon die Konzentration der $\text{Pb}^{\bullet\bullet\bullet}$ -Ionen an der Anode klein; sie ist aber noch 10^{69} mal so groß als an der Kathode, so daß sich dort eine unfafsbar kleine Konzentration für diese Ionen ergibt. (Z. f. Elektrochemie 7. 731—33. 27/6. Wien.)

BODLÄNDER.

L. Tschugaeff, *Über Tribolumineszenz.* Die Eigenschaft der Tribolumineszenz, d. h. beim Zerdrücken der Krystalle ein eigentümliches Phosphoreszenzlicht zu erzeugen, zeigen von 400 vom Vf. untersuchten organischen Verb. 30%, von 121 anorganischen Stoffen 5,5%. Von den aromatischen Stoffen sind 36, von den aliphatischen nur 13% tribolumineszent; auch ist die Intensität des Lichtes bei den aromatischen Stoffen meist größer. Es scheint, daß gewisse Atomgruppierungen, das Hydroxyd, das Carboxyl u. namentlich der tertiär und sekundär gebundene Stickstoff die Tribolumineszenz bedingen. Es zeigen von 74 Alkaloiden 65% Tribolumineszenz. Am hellsten leuchten Urannitrat, Chininvalerat, Cocainsalicylat, Cinchonamin, Cumarin

u. salzsaures Anilin. Die Farbe des Lumineszenzlichtes ist verschieden. Das Leuchten erlischt meist, wenn der Druck aufgehoben wird. Wie ANDREOCCI (Gaz. chim. ital. 29. I. 516; C. 99. II. 510) fand auch der Vf., dafs optische Antipoden gleich stark leuchten, die aus ihnen entstehende racemische Verb. aber nicht. Dies gilt für Campheroxim, Schwefelwasserstoff-Carvon, Weinsäure, saures weinsaures Kalium, Äpfelsäure u. Mandelsäurechloralid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1820—25. 22/6. Moskau.)

BODLÄNDER.

J. E. Enklaar, *Einfluss der Säuren auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichem Ion*. NERNST hat vom Massenwirkungsgesetz ausgehend den Satz entwickelt (C. 89. II. 677), dafs die Löslichkeit eines (wl.) Salzes herabgesetzt wird, wenn man der Lsg. ein Salz mit einem gleichen Ion zusetzt, und hat dies folgendermafsen formuliert:

$$(m_0 \alpha_0)^2 = m \alpha (m \alpha + x \alpha_1) \dots \dots \dots 1.$$

Dabei bedeutet m_0 die Konzentration des ersten (binären) Elektrolyten, m die Konzentration nach Zusatz der Menge x des anderen Elektrolyten mit gleichem Ion, α_0 den Dissociationsgrad des ersten Körpers in gesättigter Lsg., α denselben nach Zusatz des zweiten Körpers und α_1 den Dissociationsgrad des zweiten Körpers. Die Ausdehnung jenes Satzes auf das Gleichgewicht zwischen elektrolytisch dissociiertem und nicht dissociiertem Anteil eines binären Elektrolyten in sehr verd. Lsg. ist u. a. von NOYES (Z. physik. Ch. 6. 241; C. 90. II. 866) verifiziert worden. Vf. hat dieselbe Frage an konz. Salzlgg. genauer studiert und als Zusatz kein Salz, sondern eine S. mit gleichem Ion genommen. Um Komplikationen möglichst zu vermeiden, wurden Chlornatrium und Salzsäure gewählt, binäre Verbb., die eine Doppelverb. nicht eingehen. Ferner sind beide in wss. Lsg. annähernd in gleichem Mafse dissociiert. In der Gleichung (1) wird daher $\alpha_0 = \alpha_1$, u. man wird überhaupt unabhängig von den Dissociationskonstanten. Man kann die Gleichung dann für m auflösen:

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 + \frac{x^2}{4}} \dots \dots \dots 2.$$

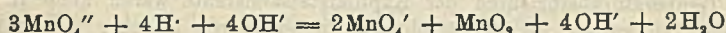
Da nun x und m_0 bekannt sind, lassen sich die durch Verss. gefundenen Werte von m durch Rechnung kontrollieren. Mit der Beseitigung der Dissociationsfaktoren aus der Gleichung (1) fallen auch die Bedenken fort, die insofern gegen die Betrachtungsweise des Vf.'s erhoben werden könnten, als, wie auch JAHN wieder festgestellt hat (Z. physik. Ch. 33. 545; C. 1900. II. 78), die Dissociation konz. Lsgg. starker Elektrolyte überhaupt nicht dem Massenwirkungsgesetz folgt, da die Dissociations-„konstante“ mit steigender Konzentration abnimmt.

Vf. bestimmte die *Löslichkeit des Kochsalzes* in reinem W. u. in Salzsäure von zunehmender Stärke bei $+10^\circ$ und $+10,5^\circ$. Die Berechnung geschah durchweg auf Grammmoleküle im Liter Fl. Es zeigte sich, dafs mit steigender Stärke der Salzsäure die Löslichkeit progressiv geringer wird, als man nach Gleichung (2) erwarten sollte, dafs dagegen die Summe der Gesamtmoleküle gelöster Substanz ($x + m$) konstant ist.

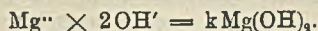
x	Gleichgewicht NaCl, HCl und H ₂ O bei 10,5°			
	m gefunden	m berechnet	Differenz	x + m
0	6,116	6,116	0	6,116
0,715	5,280	5,768	-0,488	5,995
2,6	3,420	4,935	-1,533	6,020
2,8	3,180	4,874	-1,694	5,980
3,31	2,740	4,681	-1,941	6,050

Die Differenz zwischen Rechnung und Vers. erklärt Vf. mit NERNST („Theoretische Chemie“) dadurch, „dafs die lösende Kraft des W. besonders ausgesprochen durch den Zusatz eines Elektrolyten verringert wird“. — Bei höheren Temperaturen hat Vf. dieselben Abweichungen beobachtet. *Bariumsalze* (Chlorid und Nitrat) verhalten sich bei Zusatz der betreffenden SS. dem Natriumsalz analog. Durchaus in Übereinstimmung mit der Theorie ist die Beobachtung, dafs die Löslichkeit des *Natriumacetats* durch Zusatz der kaum ionisierten Essigsäure keine Veränderung erleidet. (Wird fortgesetzt.) (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 183—97. [März.] Deventer.) RASSOW.

G. Doyer van Cleeff, *Demonstration der Wirkung normaler Salze auf Lösungen, die Hydroxylionen enthalten*. Die durch Essigsäure gerötete Lsg. von Methylorange wird durch Natriumacetat orange (KÜSTER, Z. f. Elektrochemie 4. 110; C. 97. II. 690), und die durch Ammoniak rotgefärbte Lsg. von Phenolphthaleïn wird durch Salmiak entfärbt (STIEGLITZ, Chem. News 82. 213; C. 1900. II. 8); in beiden Fällen wird die Zahl der auf den Indikator wirkenden Ionen durch das Neutralsalz, dessen eines Ion sich schon in der Fl. findet, so stark vermindert, dafs die Farbe umschlägt. Vf. hat eine Anzahl ähnlicher Rkk. beobachtet. — 1. Durch *Ammoniumsalze* werden Lsgg. von Phenolphthaleïn, die durch Natrium-, Kalium-, Calcium-, Bariumhydrat gerötet sind, entfärbt; ebenso die alkal. reagierenden Lsgg. der *Alkalisalze* schwacher SS. (Borate, Carbonate, tertiäre Phosphate, Silikate). Die grüne Lsg. eines *Manganats* schlägt durch Ammoniumsalze in das Violett der Permanganate um, indem die bei der Rk.:



freiwerdenden Hydroxylionen mit Ammoniumionen sich zu Ammoniumhydroxyd verbinden, welches weiterhin in Ammoniak und W. zerfällt. Ähnlich erklärt sich der Übergang des gelben *Kaliumchromats* durch Ammonsulfat in Bichromat unter Ammoniakentwicklung. — Die Lsg. des *Magnesiumhydroxyds* in W. entspricht dem Gleichgewicht:



Vermindert man die Hydroxylionen durch ein Ammonsalz, so verschwindet das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mehr und mehr. — Die Löslichkeit von Oxyden wie MgO und von swl. *Salzen* schwacher SS. (Manganborat, Bleiweifs) nimmt auf Zusatz von Ammonsalzen erheblich zu. — Blaue *Lackmuslösung* (azolithminsäures Kalium) wird durch Chlorammonium violett, indem freie, undissocierte Azolithminsäure entsteht. — Die farblose Lsg. von *Phenolphthaleïn* in sehr konz. Alkalien wird durch Ammonsalze (gerade wie durch W. oder SS.) zuerst gerötet und schliesslich entfärbt.

2. Die durch *Ammoniumhydroxyd* rosa gefärbte Lsg. von Phenolphthaleïn färbt sich durch KCl oder NaCl tiefrot. — Eine durch sehr verd. Alkalien hellrote Phenolphthaleïnlg. wird durch Zusatz von NaCl oder KCl noch heller. Die Umwandlung einer alkal. Manganatlg. in Permanganat wird durch dieselben Neutralsalze beschleunigt, ebenso die Abscheidung von Kieselsäure aus Wasserglaslsgg.

3. *Hydroxylammoniumchlorid* entfärbt die Phenolphthaleïnlgg., die durch Soda, Kalium-, Ammonium-, Barium-, Calciumhydroxyd gerötet sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 198—205.) RASSOW.

Ph. A. Guye und A. Baud, *Kapillaritätskonstanten organischer Flüssigkeiten*. Es wurden bei verschiedenen Temperaturen die D. und die Kapillaritätskonstanten bestimmt für: *Phenetol*, $D^{19.2}$ 0,9672, *Anisol*, D^9 1,0022, *Äthylacetat*, $D^{9.5}$ 0,9137, *Nitrobenzol*, $D^{9.4}$ 1,209, *Benzonitril*, D^9 1,0157, *m-Kresol*, D^9 1,0702. Die Konstante von EÖTVÖS der Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur ist nicht für alle Temperaturen bei diesen Stoffen konstant. Die Abweichungen sind aber

nicht sehr beträchtlich. Bei den drei ersten Stoffen ist der Wert der Konstanten etwas grösser als der von RAMSAY u. SHIELDS zugelassene Maximalwert 2,12, bei Nitrobenzol und Benzonitril ist er ihm gleich. Es ergibt sich, dass die fünf Stoffe nicht associierte Moleküle enthalten. m-Kresol ist in flüssigem Zustande zwischen 9 und 55° anscheinend monomolekular, zwischen 55 und 100° ist sein Assocationsgrad 1,65, zwischen 100 und 150° wieder kleiner (1,18). Das beruht aber vielleicht nicht auf einer bei höherer Temperatur eintretenden Polymerisation, sondern auf Tautomerie, indem die Gruppe >C-OH in die Gruppe =C=O übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1481—84. [17/6.*])

BODLÄNDER.

Ph. A. Guye u. Achille Baud, *Beitrag zum Studium der Polymerisation organischer Flüssigkeiten*. Nachdem DUTOIT u. FRIDERICH (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 327; C. 1900. I. 533) gezeigt haben, dass der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung nicht für alle Fll. den gleichen Wert besitzt, prüften die Vff. das Verhalten anderer Fll. nach dieser Richtung. Es werden die Untersuchungsmethoden und die Einzelbeobachtungen eingehend beschrieben. Für Kapillarität und D. wurden Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen unternommen. Über die Beobachtungen an Phenetol, Anisol, Äthylacetat, Nitrobenzol, Benzonitril u. m-Kresol ist bereits berichtet worden (vgl. vorst. Ref.). Außerdem wurden noch untersucht: *Methylurethan*, $D^{65.4}$. 1,1361, *Äthylurethan*, D^{65} . 1,0411, *Isopropylurethan*, $D^{66.2}$. 0,9953, *Phenylurethan*, $D^{68.6}$. 1,0782, *Valeroxim*, $D^{15.6}$. 0,8962, *Methyläthylketoxim*, $D^{14.0}$. 0,9255.

Die Temperaturkoeffizienten der Kapillaritätskonstante waren auch in diesen Füllen zum Teil grösser, als die für einfache Moleküle von RAMSAY u. SHIELDS geforderten Werte, ohne dass eine Dissociation in Frage kommt. Die Vff. unterscheiden normale von anormalen Fll., je nachdem die Kurve der Werte $\gamma(Mv)^{1/3}$ nach der Temperatur eine gerade Linie ist oder nicht. Bei Anisol, Phenetol, Äthylacetat, Benzonitril und Nitrobenzol ist der Temperaturkoeffizient nahezu konstant und hat nahezu den für monomolekulare Fll. geforderten Wert. Bei den Urethanen und Oximen ist der Temperaturkoeffizient auch nahezu konstant, aber kleiner. Diese Fll. sind associiert, ohne den Assocationsgrad bei steigender Temperatur zu ändern. m-Kresol hat keinen konstanten Temperaturkoeffizienten und ist in einem gewissen Temperaturgebiet associiert. Bei den Urethanen sind die höheren Homologen mehr associiert als die niederen, während in anderen homologen Reihen das Umgekehrte der Fall ist. Dass die Polymerisation eine chemische, nicht eine rein physikalische ist, geht daraus hervor, dass gewisse Gruppen, CO, CN, OH und NH_2 , die Polymerisation begünstigen. Sind zwei polymerisierende Gruppen in demselben Molekül, so wird die Polymerisation stärker; so sind die SS. mit den Gruppen CO und OH stärker polymerisiert, als die Ketone und die Aldehyde, ebenso die Urethane mit den Gruppen NH_2 und CO stärker als Amine und Ketone. Es lässt sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung die kritische Temperatur und der kritische Druck berechnen. Wo diese Daten experimentell bestimmt sind, sind die berechneten Werte den gefundenen sehr nahe. Nur das m-Kresol bietet hierin eine durch sein auch sonst anomales Verhalten bedingte Ausnahme. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1553—55; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 11. 449—71. 537—56. 15/5. 15/6.)

BODLÄNDER.

Berthelot, *Untersuchungen über die chemischen Gleichgewichte. — Bildung von unlöslichen Phosphaten durch doppelte Umsetzung: Zweibasiches Natriumphosphat und Silbernitrat*. Bei der Umsetzung von 1 Molekül Na_2HPO_4 mit 3 Molekülen Silbernitrat in der Kälte geht alles Silber in den Nd. Der Säuretiter des Filtrats gegen Phenolphthaleïn und Methylorange ist so, als wenn bei der Rk. auf 2 Moleküle

des sekundären 1 Molekül des primären Natriumphosphats entstände. Indessen besteht der Nd. nicht aus reinem tertiären Silberphosphat, sondern es haftet ihm immer eine kleine Menge sekundären Natriumphosphats an, die sich durch Auswaschen nur langsam und unvollständig entfernen läßt. Bei der Umsetzung von 1 Molekül des sekundären Natriumphosphats mit 2 Molekülen Silbernitrat bleibt etwa $\frac{1}{6}$ des Silbers als primäres Phosphat neben freier Phosphorsäure und Natriumnitrat in Lsg. Der Nd. besteht hauptsächlich aus tertiärem Silberphosphat, dem aber Natriumphosphat anhaftet. Fügt man zu 1 Molekül Na_2HPO_4 3 Moleküle Silbernitrat, so fallen 0,6 des Silbers als tertiäres Phosphat, während die Lsg. neben den neutralen Salzen primäres Silberphosphat und freie Salpetersäure enthält. Auch hier ist dem gefällten Silberphosphat etwas Natriumphosphat beigemischt. Der Vf. glaubt, daß das Natriumphosphat dem Silberphosphat in Form eines Doppelsalzes beigemischt ist, u. daß bei chemischen Gleichgewichten dieser Art Doppelsalze meist eine Rolle spielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1449—59. [17/6.*]) BODLÄNDER.

Berthelot, *Chemische Gleichgewichte. Reaktionen von zwei Basen, die gleichzeitig mit Phosphorsäure gemischt werden.* Es wurde die gleichzeitige Einw. von Ätzkalk oder Ätzbaryt und Ätznatron auf Phosphorsäure untersucht. Ist das Mischungsverhältnis $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{NaOH} + \text{CaO}$, so hat der Nd. etwa die Zus. $(\text{PO}_4)_4\text{Ca}_2\text{Na}_6$. Analog ist die Zus., wenn statt CaO BaO angewendet wird. Stellt man die Mischung aus $2\text{H}_3\text{PO}_4$, 1CaO , 2NaOH her, so wird auch hier doppelt so viel Phosphorsäure gefällt, als dem Kalk entspricht, wenn dieser nur $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ fällen würde. Auch hier enthält der Nd. Natrium. Dasselbe ist der Fall, wenn das CaO durch BaO ersetzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1517—25. [24/6.*]) BODLÄNDER.

Franz Wald, *Kritische Studien über die Grundanschauungen der Chemie.* In dieser sehr beachtenswerten Monographie giebt der Vf. eine Darlegung seiner erkenntnistheoretischen Bedenken gegen die allgemein herrschenden Ansichten über das Wesen der chemischen Prozesse. Es sind zum Teil wiedergegeben, zum Teil erweitert u. umgewandelt die Anschauungen, über die bereits früher berichtet worden ist (Z. physik. Ch. 24. 633; 25. 525; 26. 77; 28. 13; C. 98. I. 432. 972; II. 167; 99. I. 583). Die Hauptbedenken richten sich gegen die Begriffe des Elements und der Zusammensetzung. Eine Wiedergabe der Anschauungen des Vf.'s ist schon wegen des Gegenstandes sehr schwierig, und sie wird noch mehr dadurch erschwert, daß der Vf. nur selten durch exakte Beispiele das, was er meint, erläutert. Wenn der Referent selbst ein Beispiel wählen darf, um ein Bedenken des Vf.'s zu erläutern, so besteht dieses darin, daß bei der Reaktion zwischen Natriumsulfat und Chlorbarium nicht sechs Stoffe entstehen, wie es die Phasenregel für ein System aus fünf Bestandteilen (S, O, Na, Cl, Ba) fordert, sondern nur vier, Chlornatrium und Bariumsulfat neben den Ausgangsprod. Gerade hierin besteht ein Unterschied der chemischen Systeme von den übrigen, welches in der üblichen Formelsprache nicht genügend zum Ausdruck kommt. Es ist ein besserer Ausdruck für die Thatsachen, wenn man als letzte Bestandteile nicht die sogenannten Elemente, sondern die Gruppen ansieht. Die Isomeren, z. B. in der Olefinreihe, müßten sich leicht und direkt in einander verwandeln lassen, wenn sie wirklich die gleiche Zusammensetzung hätten. Wenn man solche Umwandlungen nur indirekt u. unter Mitwirkung anderer Agenzien und Stoffe vollzieht, diese aber als angeblich unverändert — Katalysatoren, Zwischenprodukte — nicht weiter berücksichtigt, so entfernt man sich zu Gunsten einer vorgefaßten Idee über die Elemente und die atomistische Konstitution der Materie von den wirklichen Thatsachen. (Logique et Histoire des Sciences. Paris. Armand Colin. 545—93. Kladno in Böhmen. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

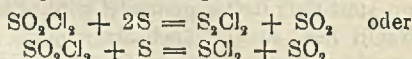
Geoffrey Martin, *Über die Existenz von thermischen Zentren der Stabilität von*

Verbindungen. Zu den Beispielen der Verbb., die bei hoher und tiefer Temperatur, nicht aber bei mittlerer Temperatur beständig sind (Chem. News 81. 301; C. 1900. II. 307), ist inzwischen ein neues, das Stickstoffperoxyd gekommen. Der Vf. entwickelt die kinetischen Anschauungen, durch die er sich die Existenz solcher „thermischen Stabilitätszentren“ bei gewissen Verbb. verständlich gemacht hat. (Chem. News 83. 289. 21/6.)

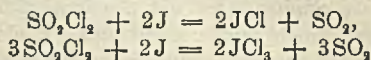
BODLÄNDER.

Otto Ruff, *Katalytische Reaktionen. I. Aluminiumchlorid.* Die Beobachtung, daß ein Gemisch von *Sulfurylchlorid* und *Schwefelchlorür* in Ggw. geringer Spuren *Aluminiumchlorid* beim Kochen Chlor entwickelt, veranlaßte den Vf., die Wirkung des Aluminiumchlorids auf die Reaktionsfähigkeit des Sulfurylchlorids, Thionylchlorids, Arsen- und Antimontrichlorids, Phosphor- und Molybdänpentachlorids zu untersuchen, wobei sich zeigte, daß die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids eine ziemlich allgemeine ist, soweit es sich um Umsetzungen wasserfreier Halogenverbb. handelt, u. daß sie in ihrer Wirkung einer Herabsetzung der Dissoziationstemperatur dieser Verbb. gleichkommt.

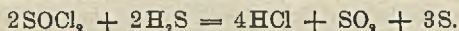
Sulfurylchlorid u. *Schwefel* reagieren unter B. von Schwefelchloriden erst bei 200°. Bei Ggw. von Aluminiumchlorid tritt die Rk. schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und führt je nach den angewandten Mengenverhältnissen nach den Gleichungen:



zu *Schwefelmono-* oder *-dichlorid*. Dieselbe Wirkung kommt auch solchen Sulfiden gegenüber zur Geltung, deren Chloride in Sulfurylchlorid l. sind. — Sulfurylchlorid und *Jod* geben in Ggw. von AlCl_3 nach den Gleichungen:

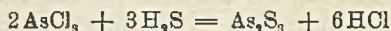


Jodmono- oder *-trichlorid*. — Ähnlich geht *Molybdändichlorid* mit Sulfurylchlorid + AlCl_3 in Pentachlorid über. *Thionylchlorid* u. Schwefelwasserstoff reagieren bei Ggw. von AlCl_3 sehr lebhaft nach der Gleichung:



Phosphorpentachlorid, gel. in Phosphoroxychlorid, löst in Ggw. von AlCl_3 schon bei 100° Schwefel zu Schwefelchlorid.

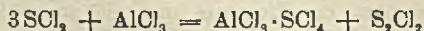
Arsen-trichlorid verhält sich gegen Schwefelwasserstoff u. gelben *Phosphor* völlig indifferent, wird aber, nach Zugabe von AlCl_3 , durch ersteren nach der Gleichung:



lebhaft zers. und bildet mit letzterem eine rote, gleichzeitig das AlCl_3 aufnehmende Verb., welche durch Waschen mit W. und Salzsäure in ein violett-schwarzes Pulver der Zus. PAs_4O_9 übergeführt wird.

Antimontrichlorid verhält sich dem Phosphor gegenüber ähnlich dem Arsen-trichlorid, doch bleibt bei andauerndem Waschen der erst gebildeten Doppelverb. lediglich antimonhaltiger, amorpher Phosphor zurück.

Es gelang dem Verfasser, gemeinschaftlich mit Plato, bei der Rk. zwischen Sulfurylchlorid, Schwefel und Aluminiumchlorid ein Zwischenprodukt zu fassen von der Zus. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SCl}_4$, also ein *Aluminiumchloridschwefeltetrachlorid*, dessen B. nach der Gleichung:



erfolgt. Farblose Nadeln, verlieren von 25° ab ihr Chlor, von 65° ab auch den Schwefel und hinterlassen schließlichs Aluminiumchlorid. Die Verb. ist wegen ihres hohen Chlorgehaltes u. ihrer eigenartigen Bildungsweise sehr interessant u. jedenfalls

für die Charakteristik der katalytischen Wirkung des Aluminiumchlorids von Bedeutung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1749—58. 22/6. [30/5.] I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) RUFF.

R. W. Raudnitz, *Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte*. Der Vf. glaubt im Gegensatz zu BREDIG u. IKEDA (Z. physik. Ch. 37. 1; C. 1901. I. 1260) nicht, daß die Gifte den Katalysator beeinflussen. Vielmehr wird die katalysierte Substanz oder die aus ihr entstehenden Prodd. durch das Gift beeinflusst. Milch, zu welcher Blausäure gesetzt wird, zersetzt Wasserstoffsperoxyd sehr wenig. Treibt man aber die Blausäure durch einen Luftstrom vor dem Zusatz des Wasserstoffsperoxyds aus, so wird dieses durch die Milch ebenso stark zersetzt, wie wenn keine Blausäure zugesetzt worden wäre. Der in der Milch vorhandene Katalysator ist also durch den Zusatz des Giftes nicht beeinflusst worden. (Z. physik. Ch. 37. 551—52. 28/6. Prag. Pharmakol. Inst. d. Deutschen Univ.) BODLÄNDER.

Carl Kullgren, *Über die Einwirkung von Nichtelektrolyten bei Verseifung von Äthylacetat*. Es wird die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats bei Zusatz von Nichtelektrolyten verringert. Bei Rohrzucker — und zum Teil auch bei Glycerin — ist das darauf zurückzuführen, daß die Natronlauge durch den Rohrzucker unter B. eines Saccharats zum Teil neutralisiert wird. Es liefs sich aus den Beobachtungen die Konstante der hydrolytischen Spaltung des Natriumsaccharats berechnen; die Zahlen sind thatsächlich nahe konstant. Auch die Erniedrigung der Leitfähigkeit der Natronlauge durch Rohrzucker läfst sich in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung aus der Annahme berechnen, daß sich ein nur zum Teil hydrolysiertes Natriumsaccharat bildet. Methylalkohol, Äthylalkohol u. Aceton verringern, ohne mit Natronlauge Salze zu bilden, die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats u. die Leitfähigkeit, und zwar in geringen Mengen diese mehr als jene, in größeren umgekehrt. Das läfst sich am besten durch die Annahme deuten, daß von den Molekülen des Äthylacetats nur ein Teil „aktiv“ ist, daß nur die aktiven Moleküle direkt der Verseifung unterliegen, und daß die Zahl der aktiven Moleküle abnimmt, wenn das W. durch andere Lösungsmittel zum Teil ersetzt wird. (Z. physik. Ch. 37. 613—22. 28/6. Lab. von ARRHENIUS.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

L. M. Dennis und O. W. Brown, *Kaliumperselenat*. *Vorläufige Mitteilung*. *Kaliumperselenat* wurde durch Elektrolyse einer konz. Kaliumselenatlsg., welche etwas freie Selensäure enthielt, mittels eines Stromes von 2,5—3 Amp. bei einer Temperatur von ca. 4° C. dargestellt. Es schied sich in der Nachbarschaft der Anode ein weißer Körper ab, welcher erst auf Thon, dann über Phosphorperoxyd in einem durch Eis gekühlten Exsikkator getrocknet wurde. Das Perselenat wurde nicht frei von Selenat erhalten, der Maximalgehalt der Mischung an Perselenat betrug 74,44%. Er wurde gefunden durch Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs mittels Hinzufügung von Oxalsäure oder Ferroammoniumsulfat u. Zurücktitrieren des Überschusses. Kaliumperselenat oxydiert KMnO_4 und Thallosulfat leicht in der Kälte, MnO_2 führt es in der Wärme in KMnO_4 über. Die wss. Lsg. des Salzes giebt beim Erwärmen Sauerstoff ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 358—59. 20/6. [2/4.] Cornell University.) FAHRENHORST.

A. Besson, *Über die Darstellung des Phosphoroxyduls*. Die Ähnlichkeit im Aussehen und in den physikalischen Eigenschaften, welche das von MICHAELIS, PITSCH u. AREND (LIEBIG'S Ann. 310. 45; 314. 259; C. 1900. I. 164; 1901. I. 497) aus

einer Lsg. von P in alkoh. Kalilauge gefällte Phosphorsuboxyd P_2O mit dem vom Vf. beschriebenen Phosphoroxydul P_2O zeigt, sowie die Zweifeln, welche die genannten Autoren an der Existenz des P_2O zu hegen scheinen, veranlaßte den Vf., seine früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 763; 125. 1032; C. 97. I. 961; 98. I. 176) zu wiederholen. Das Phosphoroxydul wurde nach dem früher angegebenen Verf. durch Einw. von H_3P auf Phosphorylchlorid in Ggw. von HBr dargestellt, durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr auf 100° von den fest anhaftenden Spuren von Halogenverbb. befreit und nach der Methode von MICHAELIS analysiert. Die Werte für P stimmten genau auf die Formel P_2O ; das gleiche Resultat ergab die Analyse eines älteren, durch Einw. von H_3PO_3 auf PCl_3 gewonnenen Oxyduls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1556—57. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier, *Wirkung eines Metalloxyds oder -hydrats auf die Lösungen der Salze anderer Metalle*. Auf die Abhandlung von A. RECOURA (S. 165) Bezug nehmend, weist Vf. darauf hin, daß er selbst mit seinen Schülern seit langer Zeit die Einw. der Metalloxyde oder -hydrate auf die Salzlsgg. studiert u. eine ganze Reihe analoger, basischer gemischter Salze dargestellt habe (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 363; 125. 176; 129. 211; 132. 1273; C. 97. I. 584; II. 516; 99. II. 471; 1901. II. 90). Die Einw. eines Metalloxyds oder -hydrats auf die Lsg. eines anderen Metalles kann in ihrem Verlauf einer der 6 folgenden Typen entsprechen. — 1. Es findet keinerlei Einw. statt. — 2. Es erfolgt einfacher Ersatz des Hydrats des gel. Salzes. — 3. Es tritt partieller Ersatz unter gleichzeitiger B. eines unl. basischen Salzes eines der beiden Metalle ein. — 4. Das gel. Salz wird durch das leicht reduzierbare Oxyd oder Hydrat oxydiert, oder es findet umgekehrt Oxydation des Oxyds durch das gel. Salz statt, worauf in jedem Fall eine wechselseitige weitere Einw. der gebildeten Verbb. eintritt, in deren Verlauf häufig ein basisches Salz entsteht. — 5. Es entsteht ein gemischtes Oxyd mit oder ohne gleichzeitige B. eines basischen Salzes. — 6. Es bildet sich ein basisches gemischtes Salz beider Metalle.

Die Bedeutung, welche der Tetracuprigruppe von RECOURA offenbar zugeschrieben wird, ist, wie Vf. bereits (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 101 u. 301; C. 97. II. 469 u. 567) dargelegt hat, eine Folge der Stabilität dieser Gruppierung. Diese Neigung, Polymetalloxyde zu bilden, findet sich auch bei anderen Metallen. Sie führt auch hier, wie beim Cu, zu regelrechten Reihen von gut definierten und kristallinischen Salzen; es sind dies die Tetrazink-, Di-, Tri- und Tetramerkuri- und Di-, Tri- und Tetrableigruppen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1538—40. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. André, *Beobachtungen über die mehrere Metalloxyde enthaltenden basischen Salze*. Bezugnehmend auf die Publikationen von MAILHE (S. 90) und RECOURA (S. 165) erinnert Vf. daran, daß er bereits vor mehreren Jahren (C. r. d. l'Acad. des sciences 104. 359 u. 431; 106. 854; C. 87. 331; 88. 658) komplexe Oxychloride beschrieben habe, die aus basischen Salzen zweier Metalle bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1563. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. P. Drossbach, *Zur Chemie des Thoriums*. Zwei Handelsthor-nitrate hatten folgende Zus.: 48,39 und 48,32% Glührückstand, 0,007 und 0,0% Fe_2O_3 , 0,013 und 0,014% Ceroxyd, 0,002% Yttererde, 0,014 und 0,020% Lanthanoxyd u. Didymoxyd, 0,08 und 0,17% CaO, 0,011 und 0,049% MgO, 0,012% K_2O + Na_2O , 0,007% und 0,0% P_2O_5 , 3,80 und 1,90% N_2O_3 , 34,76 und 35,41% N_2O_5 , 48,02 u. 47,82% Thoroxyd. Die aus dem ersten Nitrat hergestellten Glühstrümpfe leuchteten sehr schlecht, die aus dem zweiten dagegen gut. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß die aus der Analyse ersichtlichen Verunreinigungen nicht Ursache des verschiedenen Glühvermögens sein konnten. Vf. glaubt, daß Glieder der Yttriumgruppe, von denen

Yttrium, Ytterbium, Erbium, Samarium u. Gadolinium in allen Monaziten vorzukommen scheinen, Schuld an der Herabsetzung der Leuchtkraft sind. Er wies experimentell nach, daß Yttrium hartnäckig von Thorium festgehalten wird. Durch Ausfällen der Nitratlsg. mit fixem Alkali unter Anwendung von Methylorange als Indikator bis zur Übergangsfarbe, wobei das Thorium vollständig gefällt wird, gelang es ihm, stark basische Oxyde abzuscheiden, während der aus dem so gereinigten Prod. hergestellte Glühkörper eine Leuchtkraft von über 140 Hefnerlichtern zeigte.

Vf. knüpft hieran kurze Bemerkungen über Trennungen der seltenen Erden und schreibt die Zerlegung des Thoriums in zwei verschiedene Bestandteile durch BRAUNER einem Ytterbiumgehalte des Thoriums zu. (Z. f. angew. Ch. 14. 655—58. 25/6.) WOY.

Eug. Demarçay, *Über ein neues Element, das Europium*. Es wurde als Begleiter des Samariums durch vielfach wiederholte Fraktionierung mit Hilfe von Magnesiumnitrat ein neues Element isoliert, dessen Existenz schon CROOKES, LECOQ DE BOISBAUDRAN und früher der Vf. vermutet hatten. Es werden die spektroskopischen Daten für dieses Element angegeben. Dem Calciumsulfat beigemischt, giebt das Element im Vakuum ein Fluoreszenzspektrum, dessen stärkste Linien λ 609, 576 und 593 haben. Das Element hat das Atomgewicht 151. Der Vf. schlägt für dasselbe den Namen *Europium*, Eu, vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1484 bis 1486. [27/6.*].) BODLÄNDER.

W. Pick, *Über die elektrochemische Bildung eisensaurer Alkalisalze*. Im Anschluß an die Unterss. von HABER (Z. f. Elektrochemie 7. 215; C. 1900. I. 774) hat der Vf. das Verhalten verschiedener Eisensorten bei der Verwendung als Anoden in konz. Alkalilsg. untersucht. Nicht nur Gußeisen, sondern auch Schmiedeeisen und Stahl liefern hierbei Ferrat. Nur müssen die letzteren dazu angeregt werden, da sie nachdem sie eine gewisse Menge Ferrat geliefert haben, inaktiv werden. Die Anregung erfolgt dadurch, daß man sie entweder abwechselnd zur Anode u. Kathode macht oder längere Zeit in starkem Alkali schwach anodisch polarisiert. Nachdem sie einmal angeregt sind, liefern sie ohne Unterbrechung Ferrat. Dabei wird das Eisen passiv, namentlich widerstandsfähig gegen Verrostung und nimmt eine dunkle Farbe an, die von einer Schicht irgend eines Oxyds herrührt. Bei gleicher Konzentration liefert unter sonst gleichen Bedingungen Natronlauge mehr Ferrat als Kalilauge, Gußeisen mehr als Stahl, dieses mehr als Schmiedeeisen. So sind z. B. die Ausbeuten in Prozenten der Theorie:

	D.	Gußeisen	Stahl	Schmiedeeisen
Natronlauge . . .	1,477	47	26	14
Kalilauge	1,514	37	13	2

Die Stromausbeute an Ferrat wird durch Temperaturerhöhung erheblich gesteigert, z. B. bei Anwendung von chemisch reinem, elektrolytisch gefälltem Eisen von einer Spur bei 0° auf 16% bei 30° und 80—100% bei 70°. Neben dem Ferrat entsteht kein Ferrit; vielmehr wird der Rest des Stromes zur Sauerstoffentwicklung benutzt. Dem Übergang von Ferrit in Ferrat entspricht ein Potential von —0,78 Volt (in absoluten Potentialen), welches von der Temperatur wenig beeinflusst wird. Dagegen ist das Potential des Eisens gegen eine Ferratlsg. in der Kälte diesem Werte sehr nahe, bei 70° aber viel kleiner —0,49 oder —0,34 Volt. Es wird also das Eisen in der Ferratlsg. mit steigender Temperatur immer unedler. Das hängt damit zusammen, daß die Stromausbeuten bei höherer Temperatur besser werden. (Z. f. Elektrochemie 7. 713—24. 20/6. Karlsruhe. Lab. von HABER.) BODLÄNDER.

F. Haber, *Über die Ferritlösungen*. Der Vf. hat kürzlich angegeben (Z. f. Elektrochemie 7. 215; C. 1900. I. 774), daß Ferratlsgg. beim Aufkochen in Ferrit-

lsgg. übergeben. Der Beweis, daß in diesen Lsgg. das Eisen wirklich in der Oxydationsstufe des Eisenoxyds, Fe_2O_3 , vorhanden ist, wurde gebracht, indem die alkalische Lsg. mit gemessener überschüssiger alkalischer Zinnchlorürlsg. (bei niedriger Temperatur, um die B. von Stannat unter Zinnausscheidung zu vermeiden) versetzt und das Zinnchlorür nach dem Ansäuern mit Jodlsg. zurückgemessen wurde. Das Eisenhydroxyd ist ebenso wie die Thonerde eine S., aber es ist viel schwächer, da nur Lsgg. in sehr konz. Alkalien beständig sind, während Alkalialuminatlsgg. schon durch einen geringen Alkaliüberschuß vor der Hydrolyse geschützt sind. (Z. f. Elektrochemie 7. 724—26. 20/6. Karlsruhe.) BODLÄNDER.

A. Kaufmann, *Über den kathodischen Angriff des Eisens in Ammonnitratlösung und über ein neues Eisenoxyduloxyd*. HABER hat beobachtet, daß Eisen als Kathode in einer Ammonnitratlsg. sich unter B. einer goldgelben Fl. l., aus der sich Eisenoxydhydrat abscheidet. Erhitzt man die Lsg. bei Luftabschluß, so scheidet sich aus ihr unter Entw. von Stickstoff und Stickoxyd schwarzes magnetisches Eisenoxyduloxyd als unfühlbare, amorphes Pulver aus. Der Vf. hat diese Erscheinungen weiter untersucht. Es ergab sich, daß man die gelbe Fl., welche eine ammoniakalische Ferroammonnitratlsg. ist, auch rein chemisch durch Erhitzen von Eisen, am schnellsten von Ferrum reductum mit einer möglichst konzentrierten Lsg. von Ammonnitrat in möglichst konzentriertem Ammoniak erhält. Die Auflösung des Eisens erfolgt ohne Mitwirkung des Luftsauerstoffs u. unter Wasserstoffentwicklung. Das Eisen ist in der Lsg. zum größten Teil als komplexes Kation enthalten. Es wurde dies durch eine besondere Methode zur rohen Messung der Überführung nachgewiesen. Das Prod., welches beim Kochen der Lsg. unter Luftabschluß ausfällt, ist ein bisher unbekanntes Eisenoxyduloxyd der Formel $\text{Fe}_8\text{O}_{11} = 2\text{FeO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$. Es ist wegen seiner tief schwarzen Farbe, die von der braunschwarzen des Oxyduloxyds, Fe_2O_4 , wesentlich verschieden ist, u. wegen seiner Feinheit für die technische Verwendung geeignet. Man erhält es auch aus Ferrosulfat durch Lösen in wss. Ammoniak u. Kochen nach Zusatz von Salpeter. Bei der Abscheidung des Oxyduloxyds findet eine Reduktion des Nitrats statt. Dieselbe bleibt nicht beim Nitrit stehen, da dieses sich in der Fl. nicht nachweisen läßt und auch nicht durch Einw. auf Ammoniak zerstört sein kann, weil des letzteren Menge unverändert bleibt. Daraus geht auch hervor, daß nicht Ammoniak das Reduktionsprod. sein kann, das aus dem Nitrat entsteht, wenn dieses das gelöste Eisenoxydul in Eisenoxyduloxyd verwandelt. Es ist die glatte Ausscheidung des letzteren nur bei Ggw. eines erheblichen Überschusses an Nitrat möglich. — Die elektrolytische B. der gelben Fl. rührt davon her, daß die Ammonnitratlsg. an der Eisenkathode stark ammoniakalisch wird, wodurch die Bedingung für den rein chemischen Angriff der Kathode gegeben ist. (Z. f. Elektrochemie 7. 733—41. 27/6. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochsch. Lab. von HABER.) BODLÄNDER.

F. Janda, *Über das salpetersaure Uranyl*. Salpetersaures Uranyl $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, wird im Großen durch Auflösen Uranprotoxyd oder Uranmohr in HNO_3 (D. 1,321) dargestellt. Das Uranprotoxyd, U_2O_5 , wird durch Glühen von Ammoniumuranat, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$, im Graphittiegel gewonnen. Vf. erörtert ausführlich die Zus. des Ausgangsmaterials und die einzelnen Phasen des Prozesses und bespricht die in der Litteratur vorhandenen Angaben über das Uranyl nitrat, sowie die Verwendungsarten dieses Salzes. (Österr. Z. Berg-Hütt. 49. 325—28 u. 340—42. 15/6.) ALEXANDER.

A. Mailhe, *Wirkung des Quecksilberoxyds auf die wässerigen Lösungen der Metallsalze*. (Fortsetzung von S. 90.) Mangansalze: Frisch gefälltes HgO erzeugt in einer Manganchlorürlsg. zunächst weißes Manganhydrat, welches rasch in ein gelatinöses Gemisch von Manganoxychlorid mit Manganoxyduloxyd übergeht. In einer Mangansulfatlsg. ruft HgO keine Rk. hervor. Eine konz. Mangannitratlsg.

verwandelt das gelbe und rote HgO in weiße, mkr., hexagonale Prismen des gemischten, *basischen Manganomerkurinitrats*, $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}\cdot\text{MnO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, die allmählich sich oberflächlich schwärzen, ohne ihre Zus. wesentlich zu ändern. — *Kadmiumsalze*: In einer Kadmiumchloridlsg. fällt HgO ein weißes, gelatinöses *Kadmiumoxychlorid* von der Zus. $\text{CdCl}_2\cdot\text{CdO}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. In einer Kadmiumbromidlsg. entsteht das analoge *Kadmiumoxybromid*. In einer Kadmiumsulfatlsg. findet keine Rk. statt, in einer Kadmiumnitratlsg. dagegen bildet sich ein weißer, aus Prismen oder klinorhombischen Platten bestehender Nd. eines *basischen Kadmiumquecksilbernitrats* von der Zus. $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}\cdot\text{CdO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — *Bleisalze*: In einer Bleichloridlsg. bewirkt frisch gefälltes HgO Abscheidung eines weißen, *basischen Bleiquecksilberchlorids* von der Zus. $\text{HgCl}_2\cdot 2\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bleinitratlsg. tritt mit dem HgO nicht in Rk.

Eisenoxydulsalze: In einer Eisenchlorürlsg. entsteht durch viel frisch gefälltes HgO ein schwarzer, rasch gelbbraun werdender Nd., welcher durch sd. W. nicht zers. wird, aus dem jedoch h. HNO_3 oder HCl ein sehr basisches Eisenchlorid herauslösen, während Hg_2Cl_2 zurückbleibt. Setzt man das HgO allmählich der Eisenchlorürlsg. zu, so erhält man weißes Hg_2Cl_2 und eine Lsg. von FeCl_2 . In einer Ferrosulfatlsg. entsteht bei längerer Einw. des HgO ein amorphes, gelbes Pulver, welches aus einem Gemisch von metallischem Hg , Merkursulfat und einem *basischen Ferrisulfat* von der Zus. $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ besteht. — *Ferrisalze*: In einer Eisenchloridlsg. erzeugt HgO einen roten, gelatinösen Nd. von Oxychlorid, in einer Ferrisulfatlsg. ein citronengelbes, amorphes, *basisches Quecksilbersulfat* von der Zus. des *Turbiths*, $\text{SO}_4\text{Hg}\cdot 2\text{HgO}$. In einer Ferrinitratlsg. entsteht, sobald die Lsg. mit HgO gesättigt ist, ein aus irregulären hexagonalen Täfelchen bestehendes Krystallpulver, das durch einen geringen Ferrisalzgehalt gelb gefärbte, *basische Quecksilbernitrat*, $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}\cdot\text{HgO}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

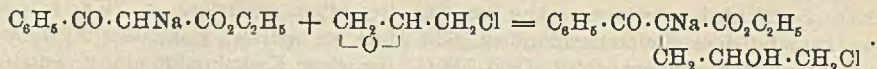
Die B. der basischen gemischten Nitate erfolgt in der Hitze bedeutend schneller. Die entstehenden krystallinischen Verb. besitzen bis auf das Krystallw. die gleiche Zus., dagegen eine von den oben erwähnten Nitraten verschiedene Krystallform. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1560—63. [24/6.*]) DÜSTERBEHN.

Jouinaux, *Über die Wirkung der Sonnenstrahlen auf das Chlorsilber in Gegenwart von Wasserstoff*. Setzt man in einem geschlossenen Rohr pulverisiertes AgCl in einer H-Atmosphäre dem Sonnenlicht aus, so färbt es sich allmählich schwarz, unter Abscheidung von metallischem Ag und B. von HCl . Die Rk. verläuft jedoch sehr langsam, denn selbst nach 18 Monaten bestand das Gasgemisch nur zu $\frac{2}{3}$ aus HCl . Weiter hat Vf. nachgewiesen, daß die Menge des entstehenden HCl unter sonst gleichen Versuchsbedingungen proportional der dem Licht ausgesetzten Oberfläche des AgCl ist, und ferner, daß bei genügend langer Belichtung u. Anwendung einer ausreichenden Menge AgCl der gesamte H in HCl umgewandelt wird. In Übereinstimmung mit der letzteren Thatsache wird durch Belichtung einer metallischen Ag und trocknen HCl enthaltenden Röhre bei gewöhnlicher Temperatur eine Umkehrung der Rk. nicht herbeigeführt. Vgl. hierzu C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 883; C. 1900. I. 99. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1558—60. [24/6.*]) DÜSTERBEHN.

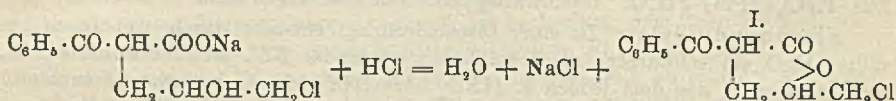
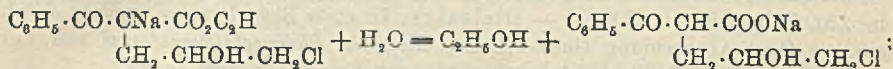
Organische Chemie.

A. Haller, *Über neue Synthesen, welche mit Molekülen bewirkt werden, die eine Methylengruppe mit einem oder zwei negativen Radikalen verbunden enthalten. Einwirkung von Epichlorhydrin und Epibromhydrin auf Natriumbenzoylessigester*. Behandelt man eine absolutalkoh. Lsg. von Natriumbenzoylessigsäureäthylester mit

1 Mol. Epichlorhydrin in der Kälte, so findet eine in der folgenden Gleichung ausgedrückte Rk. statt:



Das nach dieser Rk. zweifellos entstehende Na-Salz konnte nicht analysenrein gewonnen werden. Beim Lösen des Na-Salzes in W. und Fällen mit HCl entsteht nach den Gleichungen:

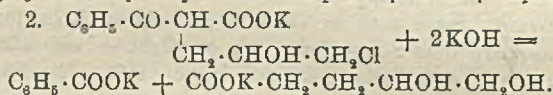
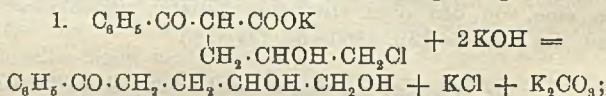


ein gechlortes Lakton, welches als *5-Chlor-2-benzoyl-4-valerolakton*, $C_{12}H_{11}O_2Cl =$ Formel I., zu bezeichnen ist; feine Nadeln, F. 105—106°, unl. in W., swl. in Ä. u. PAe. — Dafs dieser Verb. die obige Formel I. zukommt erhellt daraus, dafs bei Anwendung des Natriumbenzoylessigsäuremethylesters dasselbe gechlorte Lakton und bei Anwendung von Epibromhydrin das entsprechende *5-Brom-2-benzoyl-4-*

valerolakton, $C_{12}H_{11}O_2Br =$ $C_6H_5 \cdot CO \cdot \underset{\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}}{\text{CH} \cdot \text{CO}}$, feine Nadeln, F. 92—93°

erhalten werden. — Das *Phenylhydraxon des 5-Chlor-2-benzoyl-4-valerolaktons*, $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl$, hat F. 148—150°.

Läfst man auf das gechlorte Lakton KOH einwirken, so bildet sich in der Kälte das K-Salz der entsprechenden Oxysäure. Beim Erhitzen erleidet diese gechlorte Oxyketonsäure gleichzeitig die Säurespaltung u. Ketonspaltung nach den Gleichungen:



Die nach Gleichung 2. entstehende Dioxyvaleriansäure konnte im analysenreinen Zustande noch nicht erhalten werden. Das nach Gleichung 1. entstehende Ketoglykol, das *4-Benzoyl-1,2-butandiol*, $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot \underset{\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}}$, hat F. 90—91° und bildet ein Semicarbazon, F. 153—154°.

Aus den vorstehenden Verss. ergibt es sich, dafs die eine Äthylenoxydgruppe enthaltenden Verb., wie Epichlorhydrin und Epibromhydrin, sich in der Kälte an Verb. der Formel $\text{CH}_2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix} \right.$ (wobei R und R' negative Radikale bedeuten) direkt

addieren. Bei Anwendung von β -Ketonsäureestern erhält man erst halogenierte Oxyketonsäuren, welche sich beim Ausfällen aus ihren Salzen in Halogenketolaktone umwandeln. Diese Halogenketolaktone können durch Einw. von Alkalien in Keton-glykole verwandelt werden. Letztere Verb. waren bis jetzt kaum bekannt. Durch Reduktion können sie in neue Glycerine verwandelt werden. Unter denselben Bedingungen werden die Ketolaktone auch in eine einbasische S. und in eine Glykol-säure gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1459—63. [17/5.*]) HESSE.

Louis Henry, *Über einige Äthylenverbindungen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 243—54. — C. 1901. I. 1356.) RASSOW.

Louis Henry, *Über Äthylenäthyl- und Äthylenacetyl-derivate.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 255—58. — C. 1901. I. 1357.) RASSOW.

L. Maquenne u. Gabr. Bertrand, *Über den racemischen Erythrit.* Vff. haben den durch Mischen von l- und d-Erythrit dargestellten r-Erythrit, dessen Tetracetin, Dibenzacetal u. Divaleracetal untersucht u. die Angaben von GRINER (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 723; 117. 853; C. 93. I. 877; II. 1034) bestätigt gefunden. — Der r-Erythrit, F. 72°, krystallisiert anscheinend in demselben Krystallsystem, wie der l- u. d-Erythrit, ist in A. u. W. noch leichter l., als seine Komponenten, an der Luft zerfließlich und besitzt einen ausgeprägten Zuckergeschmack. — *Tetracetin*, $C_4H_8(C_2H_3O_2)_4$, gewonnen ebenfalls durch Mischen der l- und d-Verb., kleine, glänzende Krystalle, F. 50—51° (unscharf), wl. in W., ll. in A. — *Dibenzacetal*, $C_4H_8O_4(C_6H_5)_2$, F. 220°. — *Divaleracetal*, $C_4H_8O_4(C_6H_{10})_2$, kleine, weiße Blättchen, F. 72—73° (unscharf). — Das bisher noch unbekannte *Divaleracetal des i-Erythrits* ist flüssig und zers. sich an der Luft in seine Komponenten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1565—67. [24/6.*]) DÜSTERBEHN.

M. Bennett Blackler, *Notiz über die Darstellung von Dimethylsulfat.* Bei der Darst. von Dimethylsulfat aus CH_3OH und H_2SO_4 läßt die Ausbeute viel zu wünschenswert übrig. Vf. erzielte eine wesentlich bessere Ausbeute, wenn er zuerst durch Einw. von CH_3OH und wenig H_2SO_4 Methyläther darstellte, diesen in eine größere Menge auf 160° erhitzte H_2SO_4 einleitete und dann das Gemisch destillierte. Die beste Ausbeute (21%) wurde erhalten durch Einleiten des aus 100 ccm CH_3OH u. 66,4 ccm H_2SO_4 dargestellten Methyläthers in 100 ccm H_2SO_4 . (Chem. N. 83. 303—4. 28/6.)

ALEXANDER.

Edgar Peeters, *Über das Isopropanolamin*, $H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 259—65. — C. 1901. I. 819.) RASSOW.

A. Schöfer, *Einige Beobachtungen über Propylpseudonitrol u. das symm. Tetramethyldinitrooxozymethan.* Zur raschen Darst. von Propylpseudonitrol empfiehlt sich die Einw. von salpetriger S. in wss. Lsg. auf Acetoxim; man löst 1 g Acetoxim und 2,84 g Natriumnitrit in 20 g W., fügt tropfenweise 8 g 30%iger Schwefelsäure hinzu u. läßt einige Stunden stehen. Bei der Einw. von methylalkoh. Natron auf Propylpseudonitrol wurde Acetoxim und Natriumnitrat, neben wenig Nitrit, erhalten. Bei der Reduktion mittels Aluminiumamalgams wurde ebenfalls Acetoxim gebildet. Mit Anilin reagiert das Pseudonitrol unter B. von Diazoamidobenzol, mit Benzylamin unter B. von Benzaldehyd.

Das sym. Tetramethyldinitrooxozymethan, $(CH_2)_2C(NO_2) \cdot \underset{\text{O}}{\text{N-N}} \cdot C(CH_2)_2 \cdot NO_2$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1366), wird durch Aluminiumamalgam und durch Na-Amalgam nicht reduziert; durch Zn + Eg. wird Acetoxim gebildet. Konz. Kali, sowie heiße rauchende Salpetersäure sind ohne Einw.; konz. Salzsäure, sowie Brom wirken bei 150° unter Verkohlung ein. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zers. sich die Verb. gegen 130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1910—14. 22/6. [10/6.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Marcel Descudé, *Wirkung der Säurechloride auf die Aldehyde in Gegenwart von Chlorzink.* Die Einwirkung des Acetylchlorids auf Paraldehyd, bei der nach FRANCHIMONT (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1. 243—51; C. 83. 90) die Verbindung $CH_3 \cdot COO \cdot CH_2Cl \cdot CH_3$ entsteht, verläuft bedeutend energischer, wenn dem Gemisch etwas $ZnCl_2$ zugesetzt wird. — Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Trioxymethylen in Ggw. von $ZnCl_2$ entsteht in lebhafter Rk. eine Verbindung, die bis auf die Zus. $CH_3 \cdot COO \cdot CH_2Cl + \frac{1}{2} HCl$ alle Eigenschaften des *Methylenacetochlorhydrins*, $CH_3 \cdot$

$\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, von HENRY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 6. 739; C. 73. 563) besitzt. — Benzoylchlorid reagiert gleichfalls mit Trioxymethylen in Ggw. von ZnCl_2 ; es bildete sich eine geringe Menge eines chlorhaltigen Öles, Kp. unterhalb 100° , D. $> \text{W.}$, u. eine aus Ä. in farblosen, orthorhombischen Prismen krystallisierende Verbindung $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$, unl. in W., wl. in den organischen Lösungsmitteln, über die Vf. später eingehender berichten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1567—69. [24/6.*])

DÜSTERBEHN.

A. Wohl, *Über Amidoacetale und Amidoaldehyde*. Homologe des Amidoacetals, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, und Aminoaldehyds, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, waren bisher nicht bekannt, da der sogen. δ -Aminoaldehyd sich als Piperidin-N-oxyl erwiesen hat (MAASS, WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2587; C. 98. II. 1251). — Im folgenden ist die Darst. der ersten β - u. γ -Aminoacetale, bzw. -aldehyde beschrieben.

Mit **M. Wohlberg**, *Über den β -Aminopropionaldehyd*. Durch 8stündiges Erhitzen von β -Chlorpropionacetal, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (WOHL, EMMERICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2761; C. 1900. II. 947), mit dem 10fachen Vol. gesättigtem alkoh. NH_3 auf 115 – 118° , entsteht, neben nicht unbeträchtlichen Mengen der sekundären Base $\text{NH}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2$, das β -Aminopropionaldehyddiäthylacetal, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Schwer bewegliche, basisch riechende Flüssigkeit; Kp.₁₈, 80° ; D¹⁷. 0,9359; leicht mischbar mit W., A., Ä., Chlf., PAe. — Geht durch 36stündige Einw. wss. Oxalsäurelsg. in das saure Oxalat des β -Aminopropionaldehyds, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, über; dasselbe scheidet sich, wenn die konz. wss. Lsg. mit einem Gemisch von 3 Teilen A. u. 1 Teil Ä. versetzt wird, in Krystallen ab, die im Vakuum bei 40° wasserfrei werden u. bei 98° schm.; l. in W., unl. in absol. A., Ä.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., nicht aber FEHLING'sche Fl. — Der freie β -Aminopropionaldehyd ist äußerst zers.; sein Chlorhydrat liefs sich nach dem Verf. von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 92) aus dem Acetal mittels konz. Salzsäure als Sirup gewinnen. — Pt-Salz, $(\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Krystalle aus wenig W. u. A.; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; unl., aufer in W. — Die Derivate des β -Aminopropionacetals geben bei der hydrolytischen Spaltung auch in solchen Fällen, in welchen bei den analogen Derivaten des Aminoacetals die freie Aldehydgruppe erhalten bleibt, cyclische Kondensationsprodd., weil hier eine CH_2 -Gruppe mehr als bei jenen zur Schließung von 6- und 5gliedrigen Ringen zur Verfügung steht. — *Phenylthioharnstoffpropionaldehyddiäthylacetal*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus dem Acetal und Phenylsenfö in Ä.; Krystalle aus Ä.; F. 85° (korr.); ll. in Ä., Aceton, Chlf., absol. A., Bzl.; wl. in W.; unl. in PAe. — Trägt man die Verb. unter guter Kühlung in konz. Salzsäure ein, so bildet sich *N*-Phenyläthyldiäthylpyrimidylmercaptan (I.); Krystalle aus wenig W.; F. 151° ; ll. in h. I. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}-\text{C}(\text{SH})-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$. II. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$.

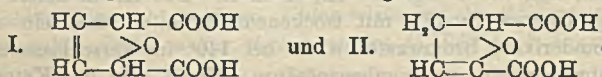
W., Aceton, A., Essigester; wl. in Ä., Chlf., unl. in PAe., Bzl.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. nicht; zeigt ausgesprochenen Säurecharakter, giebt aber auch das Pt-Salz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. — *Harnstoffpropionaldehyddiäthylacetal*, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wurde durch Eindampfen einer schwach alkalisch gemachten wss. Lsg. des salzsauren Acetals mit K-Cyanat bereitet; Krystalle aus A.; F. 61° ; ll. in W., A., Chlf., l. in Ä., PAe.; unl. in Bzl., Aceton; etwas zerfließlich; bei der Einw. wss. Oxalsäurelsg. bilden sich leicht zerfließliche Krystalle, die ammoniakal. Ag-Lsg. nicht reduzieren. — β -Benzoylaminopropionaldehyddiäthylacetal, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Gelblicher Sirup; unl. in W.; l. in A.; ll. in Ä.; kondensiert sich durch Schütteln mit wss. Oxalsäurelsg. zu *Phenylmetoxazin* (II.); Krystalle aus A.; F. 171° ; unl. in W.; wl. in PAe., Bzl.; ll. in Aceton, A., Ä., Chlf. — Durch Schütteln einer sodaalkal. Lsg. des Aminoacetals mit Acetanhydrid erhält man das

β -Acetylaminopropionaldehyddiäthylacetal, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; gelbliches Öl; zersetzt sich beim Erwärmen; D^{17} , 0,9937; unl. in PAe., sonst ll. — β -Benzalaminopropionaldehyddiäthylacetal, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, bildet sich durch Vermischen des Acetals mit Benzaldehyd; schwach aromatisch riechendes Öl; $K_{P_{11}}$, 157°; D^{17} , 0,9878; wl. in W., sonst ll. — β -Benzylaminopropionaldehyddiäthylacetal, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; aus der Benzalverb. durch Reduktion mit Na u. A. erhalten; gelbliche Fl.; $K_{P_{14}}$, 156°; D^{17} , 0,9799; unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton. — Geht durch Einw. konz. Salzsäure in salzsaures Phenylidihydropyrrrol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, HCl, vom F. 240° (korr.) über.

Mit K. Schäfer, Über das γ -Amidobutyracetal. Die Umwandlung von Halogenverb. in Nitrile mittels KCN verläuft nur dann glatt, wenn das Halogen leicht beweglich ist; muß man zur Herbeiführung der Rk. längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzen, so wird die Wahl des Lösungsmittels schwierig, da wss. Fl. hierbei auf das KCN zers. wirken. Als ein für solche Fälle geeignetes Solvens hat sich konz. Glycerin, bezw. eine Mischung desselben mit A. bewährt. — β -Cyanpropionaldehyddiäthylacetal, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, liefs sich durch 2tägiges Erhitzen einer mit 10 Teilen β -Chlorpropionacetal versetzten Lsg. von 4 Teilen KCN in 16 Teilen Glycerin u. 48 Teilen absol. A. auf 115–120° darstellen; Öl; $K_{P_{45}}$, 106°; kaum mit W., leicht mit A. u. Ä. mischbar. — γ -Aminobutyraldehyddiäthylacetal, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus der Cyanverb. durch Reduktion mit Na u. A. erhalten; stark basisches Öl; $K_{P_{31}}$, 96°; $K_{P_{60}}$, 196°; mischbar mit W., A., Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1914–24. 22/6. [12/6.] I. chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

H. B. Hill, Über Dehydroschleimsäure. Vf. veröffentlicht die im Verein mit seinen Schülern ausgeführten eingehenden Unterss. über Dehydroschleimsäure, welche er schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1221; C. 99. I. 1208) in einer vorläufigen Mitteilung angekündigt hatte. Die früher von HEINZELMANN (LIEBIG's Ann. 193. 184; C. 78. 652), SEELIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1083; C. 79. 521) u. KLINKHARDT (J. pr. Chem. 25. 41; C. 82. 167) angegebenen Darstellungsweisen ergaben keine befriedigenden Resultate. Weit besser lassen sich größere Mengen der Dehydroschleimsäure nach der Methode von SOHST und TOLLENS (LIEBIG's Ann. 245. 19; C. 88. 736) durch Erhitzen von saurem zuckersauren Kalium mit konz. HCl auf 150° oder nach der Modifikation von SCHRÖTTER (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien 97. 407) durch mehrtägiges Kochen des Salzes mit HCl unter gewöhnlichem Druck darstellen. Die lange Dauer und geringe Ausbeute der letzteren Methode lassen sich nun vermeiden, wenn man die Chlorwasserstoffsäure durch konz. Bromwasserstoffsäure ersetzt. Unter diesen Bedingungen liefert saures zuckersaures Kalium schon nach 16-stündigem Kochen 28–35% seines Gewichtes an Dehydroschleimsäure.

Die interessantesten Resultate wurden bei der Reduktion der S. erhalten. Es entstehen hierbei, wie schon SEELIG (l. c.) fand, zwei SS. der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$, von denen aber nur eine, die α -Säure, direktes Prod. der Rk. ist, während sich die β -Säure erst aus der α -Säure durch Isomerisation bildet. Die β -Säure geht beim Kochen in alkal. Lsg. in eine neue S., die γ -Säure, über. Für diese Dihydrofurfuran- α - α_1 -dicarbonsäuren sind folgende Strukturformeln möglich:



Die Unters. ergab, daß die α -Säure die cis-Form und die β -Säure die inaktive Kombination der beiden aktiven cis-trans-Formen der Struktur I. darstellt, während der γ -Säure die Struktur II. zukommt. Wie vorläufige Verss. zeigten, läßt sich die β -Säure u. ebenso auch die γ -Säure in je zwei aktive Komponenten spalten, deren vollkommene Reinigung aber noch nicht erreicht werden konnte.

Über *Dehydroschleimsäure* und gewisse ihrer *Derivate*, bearbeitet von I. K. Phelps und W. J. Hale. Zur Darst. der S. kocht man saures zuckersaures Kalium mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge konz. Bromwasserstoffsäure (D. 1,56) am Rückfluskühler 16 Stunden lang. Aus dem schwarzen Reaktionsprod. isoliert man die S. durch Kochen mit W. und CaCO_3 in Form ihres Calciumsalzes. Die Ausbeute beträgt 28—35% des angewandten Kaliumsalzes. Wendet man anstatt des zuckersauren Kaliums Schleimsäure an, so ergeben sich weit geringere Ausbeuten. Vff. konnten ferner die Angaben von SCHMIDT und COBENZL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 599), daß beim Erhitzen von schleimsaurem Kalium in H-Atmosphäre dehydroschleimsaures Kalium entstehe, nicht bestätigen, ebensowenig wie die Beobachtung dieser Autoren, daß das schleimsaure Kalium 2 Mol. Krystallwasser besitze.

Die *Dehydroschleimsäure* ist in W. wl., die gesättigte Lsg. enthält bei 18° 0,100% K-Salz, $\text{K}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bildet aus A. lange Nadeln, ll. in W. Ba-Salz ist wl. in W. Die gesättigte Lsg. enthält bei 18° 0,91%, die des Ca-Salzes 3,93%. *Dehydroschleimsäuremonomethylester*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5$, entsteht aus dem Dimethylester durch KOH in methylalkoh. Lsg. und krystallisiert aus W. in glänzenden Blättchen vom F. 201 202° (korr.), ll. in A. und A., wl. in Chlf., unl. in Bzl. Aus dem Diäthylester entsteht analog der *Dehydroschleimsäuremonoäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$, Nadeln aus A. vom F. 148—149° (korr.), ll. in A., zl. in Ä., wl. in Chlf. und Bzl. *Dehydroschleimsäureamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4$, entsteht aus dem Monoäthylester durch NH_3 und krystallisiert aus W. in Nadeln vom F. 280—281°, unl. in den meisten Lösungsmitteln. *Dehydroschleimsäure-dianilid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, aus dem Säurechlorid und Anilin in äth. Lsg., bildet Nadeln aus verd. A. F. 227—228°. Die Verb. ist unl. in Ä., Lg. und h. W., wl. in Bzl., ll. in A. *Dehydroschleimsäure-diacetanhydrid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7$, wurde beim Kochen der S. mit Acetanhydrid erhalten. Farblose Blättchen aus Aceton oder Bzl., welche sich bei ca. 150° zers. und zl. sind in Bzl., Chlf., Eg., wl. in Ä. u. Lg. *Dehydroschleimsäureanhydrid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (?), welches auf anderen Wegen bisher nicht erhalten werden konnte, entsteht beim Erhitzen des Diacetanhydrids auf 150° unter vermindertem Druck. Der dabei erhaltene gelbe Rückstand ist unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln u. zers. sich beim Erhitzen. Er kann durch Auskochen mit Acetanhydrid und Aceton gereinigt werden und sublimiert bei starkem Erhitzen unter vermindertem Druck. Das Anhydrid wird durch siedendes W. nur langsam angegriffen.

Einwirkung von Halogenen auf Dehydroschleimsäure. Trockenes Brom allein oder in Verb. mit Aluminium- oder Phosphorchlorid wirkt weder auf die S. selbst, noch auf ihr Chlorid ein. Bromwasser dagegen liefert besonders glatt in alkal. Lsg. Dibromfurfurantetrabromid. Bei Einw. von Jod auf die wss. Lsg. des K-Salzes entsteht α - α_1 -Dijodfurfuran, $\text{C}_4\text{H}_2\text{J}_2\text{O}$, farblose Platten aus A. vom F. 47°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. Löst man Brom auf den Monoäthylester der S. in alkal. Lsg. einwirken, so resultiert δ -Bromschleimsäureäthylester, während Jod nicht einwirkt.

Löst man auf Dehydroschleimsäurechlorid in Bzl.-Lsg. Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht α - α_1 -Dibenzoylfurfuran, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Es krystallisiert aus A. oder Lg. in glänzenden Nadeln vom F. 107°, welche beim Erhitzen sublimieren und ll. sind in Bzl., Chlf., Eg., wl. in Lg. und Ä., zl. in A. Das Keton liefert bei der Reduktion keine greifbaren Prodd.; mit trockenem Brom entsteht ein nicht näher untersuchtes Bromderivat, Bromwasser wirkt bei 140° im verschlossenen Rohr ein unter B. von Dibrommalein- u. Brombenzoesäure. Kocht man das Keton mit konz. HNO_3 längere Zeit, so entstehen o-, m- und p-Nitrobenzoesäure, ein in A. unl. krystallinischer Körper vom F. 194—195° und ein in A. l. Mononitroderivat vom F. 130—131°, ll. in Bzl. oder Chlf., unl. in CS_2 . α - α_1 -Dibenzoylfurfurandiphenylhydraxon, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$, entsteht aus dem Keton mit Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. u. bildet gelbe Nadeln aus Eg. vom F. 155—156°, ll. in Chlf. und Bzl., wl. in A. und Ä. Der

Schmelzpunkt ist bei langsamem Erhitzen bedeutend niedriger. α - α -Dibenzoylfurfurandioxim, $C_{18}H_{14}N_2O_3$, wird erhalten bei Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat und NaOH auf das Keton in alkoh. Lsg. Das so gewonnene Prod. besteht aber aus zwei isomeren Verbb., welche sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Na-Salze in verd. Natronlauge einigermaßen genügend trennen lassen. Beide Körper sind ll. in Aceton und Äthylacetat, wl. in A., swl. in Ä., Chlf. und Bzl. Das α -Dioxim bildet lange Nadeln aus A., vom F. 213—214° bei schnellem Erhitzen, wobei es zum Teil sich in die β -Verb. umwandelt. Das β -Dioxim krystallisiert aus A. in büschelförmig angeordneten Platten. Es schm. bei schnellem Erhitzen bei 243 bis 245° unter Zers., bei langsamem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt niedriger.

Über die Reduktion der Dehydroschleimsäure mitbearbeitet von A. S. Wheeler. Vf. haben die Arbeit von SEELIG (l. c.) über die Reduktion der Dehydroschleimsäure wiederholt und erweitert. Es entstehen drei Dihydrofurfuran- α - α -dicarbonsäuren, von denen aber nur die α -Säure vom F. 149—150° primäres Prod. der Rk. ist. Sie geht in alkal. Lsg. leicht in die β -Säure vom F. 178—179° über und diese wieder bei längerer Einw. von Alkali in die γ -Säure. Führt man die Reduktion mit Na-Amalgam bei 0° aus und bindet das freie Alkali durch Einleiten von CO_2 , so entsteht fast nur α -Säure, arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, ohne das entstehende Alkali zu neutralisieren, so ist das Hauptprod. β -Säure. Beide SS. lassen sich durch ihre Pb-Salze trennen. α -Dihydrofurfuran- α - α -dicarbonsäure. Ba-Salz. Löslichkeit 0,20% in W. von 18°. Ca-Salz, $Ca \cdot C_6H_4O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Pb-Salz, $Pb \cdot C_6H_4O_6 + 2H_2O$. Undurchsichtige Nadeln, welche beim Stehen in durchsichtige Platten übergehen. Löslichkeit in W. bei 20° 0,046%, bei 99,5° 1,03%. Die α -Säure sublimiert beim Erhitzen auf 190° im H-Strom größtenteils ohne Zers., durch Na-Amalgam wird sie nicht weiter reduziert. Bei der Oxydation mit HNO_3 oder $KMnO_4$ entstehen Dehydroschleimsäure u. Oxalsäure. Bei Einw. von Bromdampf oder Brom-

wasser entsteht ein Dibromid, $C_6H_6Br_2O_2 + H_2O = \begin{array}{c} CHBr \cdot CH \cdot COOH \\ | \\ >O \\ | \\ CHBr \cdot CH \cdot COOH \end{array}$, vierseitige

Prismen aus W. vom F. 112—113°, ll. in A. u. Ä., zl. in h. Chlf., unl. in Lg. Die wasserfreie Verb. schm. bei 147—148°, Alkalien zers. sie schon in der Kälte unter B. von Pyroschleimsäure. Chlor wirkt auf die α -Säure ein unter B. einer α -Chlorhydroxytetrahydrofuran- α - α -dicarbonsäure, $C_6H_7ClO_6$. Diese krystallisiert aus W. oder Ä. + Lg. in vierseitigen Prismen, welche sich bei 209—210° zers. u. ll. sind in A., unl. in Bzl., Chlf., Lg. Mit Acetanhydrid entsteht eine krystallinische Verb., die nicht näher untersucht wurde.

β -Dihydrofurfuran- α - α -dicarbonsäure entsteht aus der α -Säure durch Isomerisation in alkal. Lsg. F. 178—179° (korr.). Ba-Salz. Löslichkeit in W. bei 20° 1,4%. Ca-Salz, $Ca \cdot C_6H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Pb-Salz, $Pb \cdot C_6H_4O_6 + H_2O$; rhombische Platten aus W. Verliert bei 195° die Hälfte des Krystallwassers und zers. sich bei höherer Temperatur. Löslichkeit in W. bei 20° 0,013%, bei 99,5° 0,027%. Die β -Säure liefert die gleichen Oxydationsprodd. wie die α -Säure. Brom in wss. Lsg. wird addiert unter B. eines Dibromids, $C_6H_6Br_2O_2 + 2H_2O$, vierseitige Prismen aus W., zers. sich bei 213—214°, ll. in A. und Ä., wl. in h. Bzl., unl. in Lg. Liefert bei Einw. von Alkali Pyroschleimsäure. Chlor wirkt auf die β -Säure unter Bildung von β -Chlorhydroxytetrahydrofuran- α - α -dicarbonsäure, $C_6H_7ClO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, Prismen aus W. F. 95°.

γ -Dihydrofurfuran- α - α -dicarbonsäure, $C_6H_6O_6 = \begin{array}{c} H_2C-CH \cdot COOH \\ | \\ >O \\ | \\ HC=C \cdot COOH \end{array}$, entsteht

aus der β -Säure durch längeres Kochen mit Alkali und krystallisiert aus W. in Platten, welche sich bei ca. 194°, ohne zu schm., zers. und ll. sind in W. u. A., wl.

in Ä., unl. in Chlf. u. Bzl. Die Verb. ist durch Na-Amalgam reduzierbar u. liefert die beiden stereoisomeren Tetrahydrofurfuran- α - α -dicarbonsäuren (LEAN, J. Chem. Soc. London 77. 103; C. 99. II. 1109; 1900. I. 507). Bei der Oxydation entsteht viel Oxalsäure neben sehr wenig Dehydroschleimsäure. Durch Einw. von Brom in Chlf.-Lsg. unter Zus. von Eg. entsteht ein *Dibromid*, $C_6H_8Br_2O_8$, welches nicht rein erhalten wurde. Prismen aus Ä. + Lg., ll. in W. und A., unl. in Chlf. und Bzl. Die Verb. zers. sich schon beim Stehen für sich oder in Lsg., bei Einw. von Alkali entsteht keine Pyroschleimsäure. (Amer. Chem. J. 25. 439—85. 20/6. Harward College. Chem. Lab.)
FAHRENHORST.

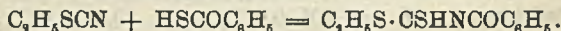
L. Bouveault u. A. Bongert, *Nitrierung der Acetessigester und ihrer Acidyl-derivate*. Die beiden Butyrylacetyllessigsäuremethylester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_3H_7) \cdot COOCH_3$ und $CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_3H_7) : CH \cdot COOCH_3$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 701; C. 1901. I. 882), liefern bei der Behandlung mit rauchender HNO_3 (Temperatur nicht über 40°) neben Essigsäure und Buttersäure den *Methylester*, $C_8H_{10}N_2O_8$, etwas dickliche, schwach ambrafarbene Fl., $K_{P_{10}}$ 151°, D_4° 1,429, die durch NH_3 in das *Amid*, $C_4H_4N_4O_4$, wl. in W., unl. selbst in den sd., organischen Lösungsmitteln, F. 253° u. Zers., verwandelt wird. C-Diacetyllessigsäureäthylester reagiert in gleicher Weise, mit dem alleinigen Unterschiede, daß an Stelle des Methylesters der *Äthylester*, $C_8H_{10}N_2O_8$, $K_{P_{10}}$ 161°, D_4° 1,296, entsteht, der bei der Behandlung mit NH_3 das gleiche Amid vom F. 253° liefert.

Die Acylylgruppen der Acetessigester werden also bei der Nitrierung abgespalten. Wie vorausszusehen war, liefern die Acetessigester selbst ebenfalls die Verb. $C_8H_{10}N_2O_8$, bzw. $C_8H_{10}N_2O_8$. Vf. nimmt an, daß zunächst ein Nitroderivat, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot COOCH_3$, entsteht, welches sofort in Essigsäure u. Nitroessigester zerfällt. Letzterer, in Ggw. von HNO_3 unbeständig, verliert W. und polymerisiert sich:

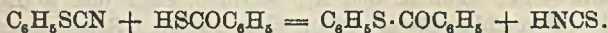


Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daß beim Zersetzen des Ammonsalzes des Nitroessigsäureäthylesters durch verd. HCl (BOUVEAULT u. WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 748; C. 1900. II. 1263) neben Nitroessigsäureester durch Einw. der verd. HCl auf diesen gewisse Mengen des Esters $C_8H_{10}N_2O_6$ gebildet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1569—72. [24/6.*])
DÜSTERBEHN.

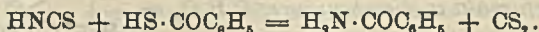
H. L. Wheeler u. H. F. Merriam, *Über die Einwirkung von Alkylthiocyanaten und Alkylisothiocyanaten auf Thiolsäuren*. Vf. haben die schon von CHANLAROFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 1987) studierten Einw. von Thiocyanatäthern auf Thiolsäuren weiter ausgebaut u. in Gemeinschaft mit T. B. Johnson eine Anzahl Acyldithiocarbamate dargestellt. Die meisten Thiocyanate reagieren mit Thiolsäuren leicht unter B. von Additionsprodd. nach der Formel:



Nur bei einigen ist die Reaktion komplizierter, indem zunächst Thiolsäureester und Thiocyanatäther entstehen:

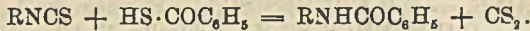


Die letztere wird dann gespalten in Cyanwasserstoff und andere Prodd., zum kleinen Teil aber reagiert sie mit Thiobenzoësäure unter B. von CS_2 und Benzamid nach der Gleichung:



Werden die Rkk. ausgeführt bei Abwesenheit von Bzl., so bilden sich oft noch dicke Öle oder teerige MM.

Die Isothiocyansäureester oder Senföle RNCS reagieren mit Thioessig- oder Thiobenzoësäure äusserst leicht nach der Gleichung:

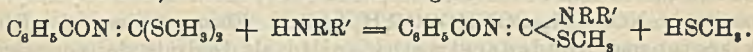


Genau so verhalten sich auch die Acylisothiocyanate.

Diese Rkk. erlauben eine Unterscheidung zwischen Thio- und Isothiocyanaten, denn wenn beim Erhitzen eines Rhodanids mit Thiobenzoësäure kein CS_2 gebildet wird, liegt ein Isothiocyanat sicher nicht vor. Vf. haben so eine Anzahl von Verb. geprüft, welche als Senföle beschrieben sind.

So konnten sie, entgegen den Angaben von FRERICHS u. BECKURTS (Arch. der Pharm. 238. 9. 320. 615; C. 1900. I. 589; II. 182. 1270), nachweisen, dass weder Isothiocyanessigsäure, noch eines ihrer Derivate bisher dargestellt sind, sondern dass alle diese Verb. die normale Form besitzen. Sie zeigten ferner, dass α -Chlorallylthiocyanat wirklich ein Senföl ist; die Angaben von BERTHELOT, dass Phenylthiocyanat beim Stehen in Isothiocyanat übergeht, konnten sie nicht bestätigen.

Vf. fanden, dass Acyldithiocarbamate und Acylthiocarbamate sich sehr ähnlich verhalten; aus ihren Na-Salzen entstehen leicht Acylimidodithiokohlensäureester, welche bei Einw. von NH_3 oder organischen Basen einen neuen Typus von Pseudothioharnstoffen liefern, z. B. nach der Gleichung:



Letztere Verb. krystallisieren leicht und sind beständig.

Es wurde ferner die Einw. von Anilin auf Acyldithiocarbaminsäureester untersucht, wobei neben H_2S als Hauptprodd. normale Harnstoffe erhalten wurden, analog den von YOUNG und CLARK beim Acetylurethan gemachten Beobachtungen.

Experimenteller Teil. Die Thiocyanäureester vereinigen sich mit Thioessig- oder Thiobenzoësäure zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur, meist beim Erwärmen in Bzl.-Lsg. Die entstehenden Acyldithiocarbaminsäureester sind l. in Alkalien, ll. in h. A., wl. in k. A. Ihre Farbe ist durchweg gelb; 10%ige NaOH-Lsg. verwandelt in die farblosen Na-Salze. Einw. von konz. Alkali bewirkt Zersetzung in Rhodanid und Merkaptan unter B. von Thiobenzoësäuren und cyanwasserstoffsauren Salzen. *Acetyldithiocarbaminsäuremethylester*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{ONS}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCS} \cdot \text{SCH}_3$, gelbe Prismen aus A. F. 119°. Der entsprechende Äthylester geht mit Bromäthyl und Na in alkoh. Lsg. über in *Acetyldithiokohlensäurediäthylester*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ONS}_2 = \text{CH}_3\text{CON} : \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Farbloses Öl, Kp_{14} . 142°. Bei Behandlung mit organischen Basen entstehen Merkaptan und Pseudothioharnstoffe. *Acetyldithiocarbaminsäurepropylester*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ONS}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CONHCS} \cdot \text{SC}_3\text{H}_7$, aus Normalpropylrhodanid und Thioessigsäure. Platten oder Prismen aus verd. A. F. 78°. *Thiocyanäurecetylesther*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NS} = \text{C}_{16}\text{H}_{32} \cdot \text{SCN}$, aus Cetyljodid u. Kaliumthiocyanat. Fl. Kp_{30} . 242 bis 249°, Kp_{13} . 222—227°, erstarrt beim Abkühlen zu weissem Wachs vom F. 15—15,5°. Mit Thioessigsäure entsteht *Acetyldithiocarbaminsäurecetylesther*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ONS}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CONHCS} \cdot \text{SC}_8\text{H}_{17}$, hellgelbe Nadeln aus A. F. 89—90°. *Acetyldithiocarbaminsäurebenzylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ONS}_2 = \text{CH}_3\text{CONHCS} \cdot \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Platten aus A. F. 136°. — *Benzoyldithiocarbaminsäuremethylester*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ONS}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCS} \cdot \text{SCH}_3$, aus Methylrhodanid und Thiobenzoësäure, gelbe Nadeln. F. 135°. Der entsprechende Äthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ONS}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONHCS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$, bildet Prismen aus A. F. 84°. *Benzoyldithiocarbaminsäuredimethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ONS}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CON} : \text{C}(\text{SCH}_3)_2$, aus dem Monomethylester durch Jodmethyl und Na, Prismen aus A. F. 46°. Durch Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht *Benzoylpseudomethylthioharnstoff*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$, F. 111—112°, durch Einw. von Anilin *Benzoylpseudomethylphenylthioharnstoff*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CON} : \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_3)$, farblose Platten aus A. F. 104—105°. — *Benzoyldithiocarbaminsäurediäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ONS}_2$,

Öl, $K_{p_{17}}$, 220—221°, liefert beim Erwärmen mit Anilin *Benzoylpseudoäthylphenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{16}ON_2S$, Prismen aus A. F. 87—88°. — *Benzoyldithiocarbaminsäurepropylester*, $C_{11}H_{13}ONS_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SC_3H_7$, Prismen aus A., F. 77°. *Isobutylester*, $C_{12}H_{15}ONS_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SC_4H_9$, goldgelbe Nadeln, F. 80—81°. *Cetylyester*, $C_{24}H_{39}ONS_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SC_{16}H_{33}$, glänzende, hellgelbe Platten aus A., F. 63—64°. *Benzylester*, $C_{15}H_{19}ONS_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SCH_2C_6H_5$, gelbe Nadeln, F. 109°, entsteht aus Benzylthiocyanat und Thiobenzoësäure ohne B. von HCN oder CS_2 , ein Beweis, daß Benzylthiocyanat die normale Struktur besitzt, obgleich es bei Einw. von NaOH und dann HCl H_2S abgibt. Der Benzylester vom F. 108° gibt ein wl. Na-Salz.

Bei Einw. von Thiobenzoësäure auf Thiocyanäurephenylester entstand Thiobenzoësäurephenylester, mit 2,4-Dinitrophenylester Benzoyldinitrothiophenol, aus welchem bei der Behandlung mit Alkali und S. Tetranitrophenyldisulfid erhalten wurde. Letztere Verb. entstand auch aus Thioessigsäure u. dem 2,4-Dinitrophenylester. Sie explodiert beim Erhitzen auf Platinblech. Aus Rhodanacetyläthylurethan und Thiobenzoësäure sollte, wenn ersteres die Senfölsstruktur besäße, Hippurylurethan und CS_2 entstehen. Anstatt dessen wurde *Benzoyldithiocarbaminsäureacetyläthylurethan*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SCH_2CONHCOOC_2H_5$, goldgelbe Platten aus A. vom F. 159° erhalten, ein Beweis, daß Rhodanacetyläthylurethan die Konstitution $NCS \cdot CH_2 \cdot CONHCOOC_2H_5$ besitzt. Ebenso erwiesen sich Rhodanmethylacetat und Rhodanacetmethylanilid als Derivate der normalen Thiocyanäure. Ersteres lieferte mit Thiobenzoësäure *Benzoyldithiocarbaminsäuremethylacetat*, $C_9H_9CONHCS \cdot SCH_2COOCH_3$, vom F. 118°, letzteres *Benzoyldithiocarbaminsäuremethylacetanilid*, $C_{17}H_{19}O_2N_2S_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SCH_2CON(CH_3)(C_6H_5)$, Prismen aus A., F. 152°. Auch Rhodanacetamid liefert keinen CS_2 , ist daher kein Senföls. *Benzoylthioglykolamid*, $C_9H_9O_2NS = C_6H_5COSCH_2CONH_2$, wurde aus Kaliumthiobenzoat und Chloracetamid zu Vergleichszwecken dargestellt. Farblose Prismen aus W., F. 119—120°.

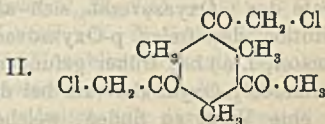
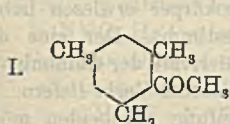
Isothiocyanäsurephenyl-, Allyl- und α -Chlorallylester reagieren mit Thiobenzoë- und Thioessigsäure unter B. der entsprechenden Säureamide u. Abgabe von CS_2 , ein Beweis, daß diesen Verb. wirklich die Senfölsstruktur zukommt. Benzoylrhodanid liefert unter denselben Bedingungen mit Thiobenzoësäure Dibenzamid. — *Selenocyanäsureäthylester*, $C_8H_9Se = C_2H_5SeCN$, wurde aus Kaliumselenocyanid und Äthylbromid in alkoh. Lsg. erhalten. Schwach gelbes Öl von widrigem Geruch. $K_{p_{41}}$, 172°. Beim Erwärmen mit Thiobenzoësäure entsteht ein nach HCN riechendes Gas, ein Öl und ein fester Körper. Vff. werden die Unterss. nach verschiedenen Richtungen hin fortsetzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 283 bis 299. 20/6. [30/3.] Sheffield Laboratory of Yale University.) FAHRENHORST.

H. Sprinkmeyer, *Über das o-Isopropyltoluol*. Dieser KW-stoff war bislang der einzige noch unbekannt unter den sechs theoretisch möglichen Propyltoluolen; durch Einw. von Na auf o-Bromtoluol und Isopropyljodid liefs er sich nicht erhalten, dagegen gelang die Einführung von Methyl in das Cumol. — Käufliches Cumol, $(CHO) \cdot C_6H_4[CH(CH_3)_2]^4$, wurde mit $KMnO_4$ zu Cuminsäure, $(HOOC) \cdot C_6H_4[CH(CH_3)_2]^4$, oxydiert; in der aus letzterer mittels rauchender Salpetersäure darstellbaren Nitro-cuminsäure (FILETI, Gaz. chim. ital. 11. 12; 13. 379) steht die NO_2 -Gruppe in m-Stellung zum Carboxyl. Das Ba-Salz der analogen Aminosäure gab bei der Destillation mit Ätzbaryt o-Cumidin, $(NH_2) \cdot C_6H_4[CH(CH_3)_2]^4$, in welchem auf bekanntem Wege NH_2 gegen Br ausgetauscht wurde. — Das so gewonnene o-Bromcumol, $(Br) \cdot C_6H_4[CH(CH_3)_2]^4$, lieferte durch Erhitzen mit Jodmethyl und Natrium das o-Isopropyltoluol, $(CH_3) \cdot C_6H_4[CH(CH_3)_2]^4$. Stark lichtbrechende Fl.; D_{18}^{20} , 0,8582; $n_D = 1,495$; gab bei der Oxydation mit $KMnO_4$, neben viel Oxalsäure, Dimethyl-

phtalid, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ CO \end{array} \right\rangle O$, rhombische Täfelchen aus W. (vergl. KOTHE, LIEBIG'S Ann. 248. 56). — Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 50° entsteht aus dem *o*-Isopropyltoluol in sehr vorherrschender Menge die α -*o*-Isopropyltoluolsulfosäure, $(CH_3)(C_6H_4)C_6H_3 \cdot SO_3H$, deren Ba- und Pb-Salz wl. sind. — Ba-Salz, $(C_{10}H_{13}O_3S)_2Ba + H_2O$. Nadelbündel. — Pb-Salz, $(C_{10}H_{13}O_3S)_2Pb + 2H_2O$. Glänzende Blätter. — Cu-Salz, $(C_{10}H_{13}O_3S)_2Cu + 8H_2O$. Hellgrüne, glänzende Blättchen; ll. in W. — K-Salz, $C_{10}H_{13}O_3SK + 2H_2O$. Glänzende Blätter; sll. in h. W. — Durch Verreiben des Ba-Salzes mit PCl_5 bildet sich das α -*o*-Isopropyltoluolsulfosäurechlorid, $(CH_3)(C_6H_4)C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot Cl$, als hellgelbe, dicke Fl. — Mit alkoh. NH_3 liefert dasselbe α -*o*-Isopropyltoluolsulfamid, $(CH_3)(C_6H_4)C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$; Nadelbüschel; F. 90° . — In der Mutterlauge der α -Sulfosäure findet sich die β -*o*-Isopropyltoluolsulfosäure, deren Ba- und Pb-Salz ll. sind, und deren Amid aus PAe. in glänzenden Blättern vom F. 105° krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1950—54. 22/6. [30/5.] Chem. Inst. d. kgl. Akad. zu Münster i. W.)

STELZNER.

F. Kunckell u. A. Hildebrandt, *Über einen 1,3,5-triacylierten Benzolkohlenwasserstoff und einige Verbindungen des Dichloracetylmesitylens*. Trägt man in eine Lsg. von je 9 g *Acetylmesitylen* (I.) und Chloracetylchlorid, $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$, in 80 g CS_2 , bei direktem Sonnenlicht 27 g $AlCl_3$ ein u. erwärmt nach dreistündigem Stehen eine Stunde auf dem Wasserbade, so erhält man das *Dichloracetylacetylmesitylen* (II.);



derbe Krystalle aus A.; F. 130° . — Das *Dichloracetylmesitylen*, $(Cl \cdot CH_2 \cdot CO)_2C_6H(CH_3)_3$, wird von einem Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure + 2 Tln. Salpetersäure der D. 1,53 vorwiegend in *Trinitromesitylen*, $(NO_2)_3C_6(CH_3)_3$, vom F. 230° übergeführt; mäfsigt man jedoch die Rk. durch Kühlen, so bildet sich *1,3,5-Trimethyldinitrobenzoësäure*, $(CH_3)_3(NO_2)_2C_6 \cdot COOH$; Nadeln aus A., die sich bei 210° schwach bräunen u. bei 230 — 231° schm. — Chlorid, $C_{10}H_9O_6N_2Cl$. Nadelchen aus Bzl.; F. 154 — 155° . — Anilid, $C_{16}H_{15}O_6N_3$. Nadeln; F. 300 — 310° ; ll. in A. — Phenylhydrazid, $C_{16}H_{14}O_6N_4$. Nadeln; schm. oberhalb 300° ; l. in A. — Trägt man 10 g *Dichloracetylmesitylen* in 40—50 g Brom ein, so entwickelt sich HBr, und nach 24-stündigem Stehen der mit Eiswasser gekühlten Lsg. hat sich eine *Verbindung* $C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$ noch unbekannter Konstitution abgeschieden. Dünne Nadeln aus viel A.; F. 162 — 163° ; unl. in W.; wl. in A., leichter in Ä.; reagiert mit Phenylhydrazin in Bzl.-Lsg. unter N-Entw. und B. von *Dichloracetylbrommesitylen*, $(Cl \cdot CH_2 \cdot CO)_2C_6Br(CH_3)_3$; Blättchen aus A.; F. 113° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1826—29. 29/6. [1/6.] Chem. Univ.-Lab. Rostock.)

STELZNER.

Albert Colson, *Wirkung der Basen und Säuren auf die Salze der Amine*. Die Einw. des Piperidins auf die Ammoniaksalze ist nach früheren Unterss. des Vf.'s (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 502; C. 97. I. 817) durch die Tension des NH_3 -Gases begrenzt. Vf. macht jetzt einige Angaben über Tensionsmessungen und zeigt, daß die Umkehrung der Rk. zu analogen Erscheinungen führt, wie die Dissociation des Silbercarbonats. — Bringt man trockenes Piperidinchlorhydrat in trockenes NH_3 -Gas, so erfolgt eine Zers. im Sinne der Gleichung:

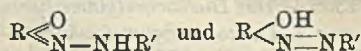


bei 0° unter einem Druck von 1255 mm, bei $6,7^\circ$ unter einem solchen von 1595 mm und bei $8,3^\circ$ unter einem solchen von 1698 mm Hg. Wenn man, nachdem eine ge-

wisse Menge NH_3 bei einer bestimmten Temperatur absorbiert wurde, den Druck unter die Tension erniedrigt, so erhebt sich diese nur noch zu geringen Druckschwankungen. Es deutet dies auf B. von Polyammoniaksalzen, $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{NH}_3$, (TROOST) hin. — Bringt man je 1 Mol. trockenes Piperidin und Chlorammonium zusammen, so tritt augenblicklich die umgekehrte Rk. ein, indessen verzögert sie sich beträchtlich, wenn die beiden Substanzen absolut trocken sind, und noch mehr, wenn man sie anstatt in einer NH_3 -Atmosphäre in trockener Luft aufeinander einwirken läßt.

Den Unterss. des Vf.'s zufolge absorbieren die neutralen Chlorhydrate des Piperidins u. Isobutylamins trockenes HCl unter B. von bei 20° flüssigen, sauren Salzen. Die Tension des HCl in diesen Verbb. ist beträchtlich niedriger, als die der fl. SO_2 . Vf. hat untersucht, ob die Absorption des überschüssigen HCl von der chemischen Energie der Base oder von der chemischen Konstitution derselben abhängt. Da ein Gemisch von NH_4Cl u. HCl unter einem Druck von 3154 mm Hg selbst bei -21° keine Absorption von HCl erkennen liefs, so scheint das in den Alkaloiden an die Aminogruppe gebundenen Kohlenwasserstoffradikal die HCl zu fixieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1563—65. [24/6.*]) DÜSTERBEHN.

W. Mac Pherson und H. C. Gore, *Die Konstitution der Oxyazoverbindungen*. Während die o-Oxyazoverbb. wahrscheinlich als Chinonhydrazone zu betrachten sind und die Salze, Acyl- (MAC PHERSON, Amer. Chem. J. 22. 364; C. 1900. I. 30) und Alkylderivate der p-Oxyazoverbb. sich als wahre Oxyazokörper erwiesen haben, ist die Konstitution der freien p-Oxyazoverbb. noch unbestimmt. Der eine der Vff. (MAC PHERSON, l. c.) hat früher gefunden, daß die Acylderivate der Chinonhydrazone und die isomeren p-Oxyazoderivate bei der Verseifung dieselbe Verb. liefern. In der Hoffnung, eine Verb. zu finden, welche bei der Verseifung die beiden möglichen Isomeren:



liefern würde, haben Vff. diese Unters. fortgesetzt u. die Einw. des unsymmetrischen Benzoyl- α naphthylhydrazins auf Parachinone studiert. Das erhoffte Resultat wurde nicht erreicht, wohl aber nachgewiesen, daß die Acylderivate der p-Oxyazoverbb., welche durch Einw. von α -Naphtyldiazoniumchlorid auf Phenol, o-Kresol u. Thymol entstehen, die Acylgruppe an Sauerstoff gebunden enthalten, also wahre Oxyazoverbb. sind.

Experimenteller Teil. I. Die Darstellung des α -Benzoyl- α -naphthylhydrazins. Es wurde durch Kochen von β -Acetylnaphthylhydrazin mit Benzoylchlorid in Bzl.-Lsg. α -Benzoyl- β -acetyl- α -naphthylhydrazin, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, dargestellt, spindelförmige Krystalle aus A., F. 184° , ll. in h. A., wl. in Bzl. Diese Verb. liefert beim Kochen mit verd. H_2SO_4 α -Benzoyl- α -naphthylhydrazin, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NC}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH}_2$. Abgestumpfte Pyramiden aus A., F. $120,5^\circ$, sl. in A. u. Bzl. Aus der Bzl.-Lsg. scheidet Lg. Krystalle vom F. 98° ab; letzterer steigt bei schwachem Erhitzen auf $120,5^\circ$.

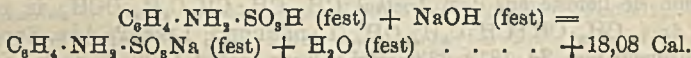
II. Die Einwirkung von α -Benzoyl- α -naphthylhydrazin auf Parachinone der Benzolreihe. *Chinonbenzoyl- α -naphthylhydrazon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{O} : \text{C} \begin{array}{c} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{CH} : \text{CH} \end{array} \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{<} \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$, aus dem Naphthylhydrazin und Benzochinon in verd. A. kristallisiert schwer. Platten aus Lg. F. $113,5^\circ$, sl. in Bzl., A., Ä., Chlf. Es ist isomer mit dem Benzoylderivat des α -Naphthalinazophenols und liefert wie dieses bei der Verseifung α -Naphthalinazophenol, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, oder $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{<} \\ \text{N} \end{array} \text{=NC}_{10}\text{H}_{17}$, welches leicht aus α -Naphtyldiazoniumchlorid und Phenol

erhalten wird. Bräunliche Platten aus Lg., gelbliche Nadeln aus Bzl. F. 136°. Erhitzt man die braunen Platten auf 130°, so werden sie rot und krystallisieren dann aus Lg. in Form rötlicher Nadeln. Möglicherweise liegen hier die beiden möglichen Isomeren vor, doch konnte ein Unterschied im chemischen Verhalten nicht gefunden werden. *Benzoylderivat*, $C_{23}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$. Nadeln, F. 120°, ll. in Bzl., Chlf., zll. in A. und Ä.

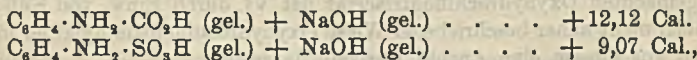
Toluchinonbenzoyl- α -naphthylhydraxon, $C_{19}H_{18}N_2O_2 = O : C_6H_3(CH_3) : N \cdot N(COC_6H_5)(C_{10}H_7)$, aus Toluchinon u. Benzoylnaphthylhydrazinchlorhydrat, krystallisiert aus A. in prismatischen oder quadratischen Krystallen vom F. 166°. Es ist isomer mit dem Benzoyl- α -naphthalinazo-o-kresol. Beide Verbb. liefern bei der Verseifung *α -Naphthalinazo-o-kresol*, $C_{11}H_{14}N_2O = (1)O : C_6H_3(CH_3)(2) : N \cdot NHC_{10}H_7(4)$ oder $OH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, welches leicht aus o-Kresol und α -Naphtyldiazoniumchlorid erhalten wird. Rötlichgelbe Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 154,5°, sl. in A. und Bzl. *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, flache Nadeln aus Lg. F. 120°.

Thymochinonbenzoyl- α -naphthylhydraxon, $C_{27}H_{24}N_2O_2 = O : C \left\langle \begin{array}{l} \alpha(C_6H_5) : CH \\ CH - \alpha(CH_3) \end{array} \right\rangle C : N \cdot N \left\langle \begin{array}{l} COC_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{array} \right\rangle$, aus Thymochinon u. Benzoylnaphthylhydrazin, bildet rhomboedrische Krystalle aus A. F. 151,5°. Es ist isomer mit dem Benzoylderivat des α -Naphthalinazothymols, welches daher die Benzoylgruppe an Sauerstoff gebunden enthalten muß. Bei der Verseifung entsteht *α -Naphthalinazothymol*, $C_{20}H_{20}N_2O = O(1) : C_6H_3(C_3H_7)(2) \cdot (CH_3)(5) : N \cdot NHC_{10}H_7(4)$ oder $OH \cdot C_6H_3(C_3H_7)(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, leicht darzustellen aus α -Naphtyldiazoniumchlorid und Thymol. Monokline Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 117,5°, sl. in Ä. und Bzl., zll. in A. *Benzoylderivat*, $C_{27}H_{24}N_2O_2 = C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_3(C_3H_7)(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, wird rein erhalten nur durch Krystallisation aus Bzl. + Lg. u. dann aus A. Nadeln, F. 173,5°, ll. in Ä. u. Bzl., l. in Lg., wl. in A. (Amer. Chem. J. 25. 485—96. 20/6. Ohio State University. Chem. Lab.) FAHRENH.

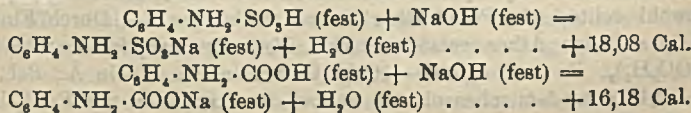
G. Massol, Über den acidimetrischen Wert der p-Sulfanilsäure. Die molekulare Lösungswärme der p-Sulfanilsäure beträgt bei 20° —3,84 Cal., die Neutralisationswärme der festen S. durch NaOH (1 Mol. in 4 l) +5,23 Cal., der gel. S. +9,07 Cal. Die molekulare Lösungswärme des mit 2 Mol. W., krystallisierenden p-sulfanilsauren Natriums beträgt bei 12° —7,84 Cal., des wasserfreien Salzes bei 13° —1,64 Cal., woraus die Hydratationswärme desselben: $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3Na$ (fest) + H_2O (fest) = $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3Na \cdot H_2O$ (fest) zu +3,34 Cal. folgt. Aus diesen Werten läßt sich die Bildungswärme des festen Salzes wie folgt berechnen:



Ein Vergleich der Neutralisationswärmen der p-Sulfanilsäure und der p-Amidobenzoessäure ergibt, daß in gelöstem Zustande die Acidität der p-Amidobenzoessäure größer ist, als die der p-Sulfanilsäure:



daß aber in festem Zustande die p-Sulfanilsäure in der Acidität die p-Amidobenzoessäure übertrifft:



I. B. Tingle u. L. O'Byrne, *Einwirkung von Phenolen auf Oxalsäureäthylester*. Bei der Einw. von Phenol auf Oxalsäureäthylester haben I. B. u. A. TINGLE früher (Amer. Chem. J. 21. 261; C. 99. I. 984) ein Öl erhalten, welches mit FeCl_3 tiefrote Färbung gab, und dessen Konstitution wahrscheinlich durch die Formel $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \text{---} \text{C} : \text{COH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, dargestellt wird. Vf. haben nun diese Rk. auf

andere Phenole und verwandte Verbb. ausgedehnt, indem sie dieselben in Lg.-Lsg. mit Oxalsäureäthylester u. Natriumdraht erhitzten bis zur Lsg. des Na, dann 20 Std. stehen ließen, die Mischung in W. gossen, das Lg. entfernten und die wss. Lsg. erst so und dann nach Ansäuern mit H_2SO_4 ausätherten.

Bei Anwendung von Brenzkatechin, Carvakrol, Pikrinsäure, β -Naphthol, Salicylsäureäthylester, Chinon u. Guajakol wurden keine Resultate erhalten. Resorcin lieferte eine *Verbindung*, welche aus A. in gelben Krystallen sich ausschied, sich bei 257—258° zers. und mit FeCl_3 rote Färbung gab. Sie ist vielleicht identisch mit der von MICHAEL (J. pr. Chem. 35. 510; C. 87. 897) aus Resorcin, Oxalsäureester u. Na-Äthylat erhaltenen Verb. Bei Anwendung von Phloroglucin wurde eine Verb. vom F. über 240° und eine andere vom F. über 305° erhalten. Erstere gab keine, letztere eine rötliche Färbung mit A. und FeCl_3 . Die letztere Verb. ist wahrscheinlich ein Oxydationsprod. des Phenols. Mit Hydrochinon wurde neben einer teerigen M. eine weiße Verb. erhalten, welche sich über 200° schwärzt, aber bis 300° nicht schm. Sie giebt keine Färbung mit FeCl_3 und ist wahrscheinlich durch Oxydation entstanden. Nur Anisol und Carvol reagierten mit Oxalsäureester in gewünschter Weise unter B. von Ölen, welche mit A. u. FeCl_3 tiefrote Färbungen gaben. Das aus Carvol erhaltene Öl liefert nach der Hydrolyse ein Öl, welches ein Ba- und Cu-Salz giebt, aber leicht verharzt. Das Harz zeigt starken Veilchengeruch. Die Unters. soll fortgesetzt u. ausgedehnt werden. (Amer. Chem. J. 25. 496—501. 20/6. Chicago. LEWIS Institute.) FAHRENHORST.

R. Stoermer und B. Kahlert, *Entalkylierung von Phenoläthern mit alkoholischem Kali*. Die Angabe von BOUVEAULT (Bull. Soc. Chem. Paris [3] 19. 75) dafs das alkoh. Kali auf Anisol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$, und Phenetol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, ohne Einw. sei, die Äther mehrwertiger Phenole, z. B. das Veratrol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2)_3^{1,2}$, dagegen partiell verseife, trifft nicht völlig zu. Als die erstgenannten Phenoläther mit der doppelten Menge Kali und der vierfachen Menge A. 15 Stunden auf 180—200° erhitzt wurden, ergaben sich beim Phenetol 20%, beim Anisol 11,6% des angewandten Äthers an Phenol. — Die Rk. dürfte sich besonders für gegen SS. empfindliche Phenoläther eignen, denn sie lieferte aus dem Anethol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, in ganz guter Ausbeute Anol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, (LADENBURG, LIEBIG's Ann. Suppl. 8. 88). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1812. 22/6. [Mai.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

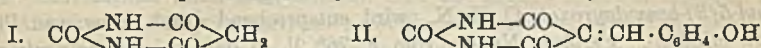
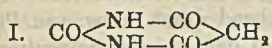
E. Brezina, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinontriäthyläthers*. Aus dem durch die Rk. von THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1247; C. 98. II. 31) leicht zugänglich gemachten Oxyhydrochinontriacetat hat Vf. durch Einw. von Kali und Jodäthyl in noch nicht näher beschriebener Weise Oxyhydrochinontriäthyläther in gröfserer Menge und aus diesem eine Anzahl Derivate dargestellt.

Oxyhydrochinontriäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, F. 33° (im zugeschmolzenen Röhren). Wird mit konz. H_2SO_4 in der Kälte rot, in der Hitze grün. Oxyhydrochinon scheint sowohl echte, wie Pseudoäther liefern zu können. — Durch Einw. mäfsig verd. HNO_3 auf den Äther entsteht leicht *Mononitrooxyhydrochinontriäthyläther*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, F. (aus A.) 108—109°. Gelbe Nadeln. L. in Ä., Bzl., A. Das Prod. ist 1,2,4-Trioxo-5-nitrobenzol, da es bei der Oxydation mit FeCl_3 -Lsg. nach vorangehender Reduktion mit Sn und HCl, 2,5-Diäthoxychinon (F. 186°) liefert.

Vers., höher nitrierte Verb. darzustellen, führten zu keinem Resultate. — *Monobromoxyhydrochinontriäthyläther*, $C_6H_2Br(OC_2H_5)_3$, wird gebildet durch Einw. von Br auf die äth. Lsg. des Triäthyläthers, F. 51–52° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Weiß, fettig schimmernde Krystalle. L. in A., Eg., Ä., Bzl. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot. Wird durch 2-stündiges Kochen mit alkoh. KOH nicht verändert. Dieses Prod. ist auch von WIESINGER (Monatshefte f. Chemie 21. 1019; C. 1901. I. 314) erhalten worden. — Bei der Einw. von HNO_3 auf Monobromoxyhydrochinontriäthyläther entsteht kein Bromnitroderivat, sondern unter Substitution des Br der Mononitrotriäthyläther. — Vers., aus dem Bromprod. eine Triäthylxyhydrochinoncarbon säure darzustellen, ergaben kein positives Resultat. — Fügt man Br zu der heißen essigs. Lsg. des Monobromderivats, so entsteht *Tribromoxyhydrochinontriäthyläther*, $C_6Br_3(OC_2H_5)_3$, F. (aus A.) 72–73°. L. in A., Eg. u. Ä. Spaltet mit alkoh. KOH kein Br ab. — Bei der Einw. von Br auf die heiße essigs. Lsg. des Mononitrooxyhydrochinontriäthyläthers wird unter Substitution der Nitrogruppe ebenfalls das Tribromderivat erhalten. Eine gleich leichte Substitution einer Nitrogruppe durch Br findet nur bei der Pikrinsäure statt, und umgekehrt zeigt auch das Tribromphenol in seinem Verhalten gegen HNO_3 große Ähnlichkeit mit dem Bromhydrochinontriäthyläther. — Im Tribromoxyhydrochinontriäthyläther ist das Brom bedeutend schwerer abspaltbar, als im Monobromderivat. Nur rauchende HNO_3 wirkt auf dasselbe ein, wahrscheinlich unter B. eines Chinons. (Monatshefte f. Chemie 22. 346–56. 31/5. [7/2.*] I. Univ.-Lab. Wien.)

ALEXANDER.

Arthur Weinschenk, *Über Kondensation von Barbitursäure mit aromatischen Aldehyden zu gefärbten Substanzen*. Während die Verb., welche CONRAD u. REINBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1339; C. 1901. I. 1294) aus Barbitursäure (I.) u. Benzaldehyd, sowie o-Nitro-, o-Amino- u. o-Oxybenzaldehyd dargestellt haben, farblos sind, bilden sich aus der gleichen S. und solchen aromatischen Aldehyden, welche in p-Stellung zum CHO-Rest eine salzbildende Gruppe enthalten, gelb bis orangerot gefärbte Kondensationsprodd. — *p-Oxybenzalbarbitursäure* (II.) liefs sich durch mehr-



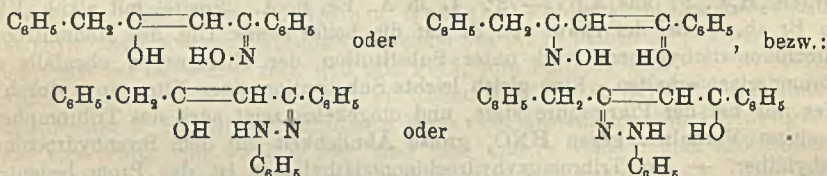
stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Barbitursäure und p-Oxybenzaldehyd in W. oder A. gewinnen; kanariengelbe, mkr. Prismen aus A., die bei 300° noch nicht schm.; swl.; in verd. Kalilauge mit intensiv gelber Farbe l.; beim Eindampfen scheidet sich das K-Salz als pulveriger, rotgelber Nd. ab. — *p-Dimethylaminobenzalbarbitursäure*, $C_4H_2O_3N_2 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus Barbitursäure und p-Dimethylaminobenzaldehyd durch zweistündiges Kochen in Alkohol dargestellt; orangerotes Krystallpulver; sintert bei 270°, schm. unter Zers. bei 282°; unl. in k. W.; wl. in A., Aceton; beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht das Chlorhydrat (orange, sternförmig gruppierte Nadelchen); durch Kochen mit konz. Salzsäure, sowie längere Einw. k. verd. Natronlauge wird die Verb. in ihre Komponenten gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1685–87. 22/6. [20/5.] Chem. Lab. d. physik. Vereins. Frankfurt a/M.)

STELZNER.

C. Bülow u. H. Grotowsky, *Über das Phenylacetylacetophenon (Phenylacetylbenzoylmethan, Phenacylbenzylketon)*. Das *Phenylacetylacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wurde nach der von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2178; C. 87. 1136) angegebenen Darstellungweise für acylierte Diketone aus Phenyllessigsäureester, Acetophenon u. Natrium in äther. Lsg. gewonnen. Man läßt zu dem Zweck eine Mischung von 250 g Phenyllessigsäureester, 120 g Acetophenon und 500 ccm Ä. mit 23 g Na einige Zeit stehen, erhitzt dann bis zur Lsg. des Na, säuert mit Essigsäure nach dem Erkalten an und fügt zur Lsg. konz. Kupferacetat-

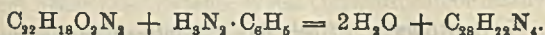
lsg. Das sich ausscheidende Kupferdiketon zers. man mit verd. H_2SO_4 u. extrahiert das Diketon mit Ä. Das Phenylacetylacetophenon krystallisiert aus Ä. oder verd. A. in Prismen vom F. 54—56°, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln ll., in Wasser unl. sind und in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung geben.

Das Diketon zeigt die typischen Rkk. dieser Körperklasse. Bei der Einw. von Hydroxylamin und substituierten Hydrazinen lassen sich Dioxime und Dihydrazone nicht gewinnen, während Monoxim und Monohydrazone sehr leicht entstehen, meist aber sofort in die entsprechenden Isoxazole u. Pyrazole übergehen. Es deutet dieses Verhalten darauf hin, daß nach dem Eintritt der Oxim- oder Hydrazongruppe eine Bindungsverschiebung stattfindet unter B. von Zwischenprodd. folgender Konstitution:



Welche von den beiden jedesmal möglichen Formen thatsächlich gebildet wird, konnte nicht entschieden werden. Diazoverbb. wirken auf Phenylacetylacetophenon leicht ein unter B. von Azokombinationen, welche bei Einw. von Hydroxylamin u. Hydrazinen in Azoisoxazole u. Azopyrazole übergehen. — Das *Kupferdiketon*, $C_{32}H_{20}O_4Cu$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot Cu \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, krystallisiert aus Chlf. oder Bzl. in graugrünl. Nadeln vom F. 117° unter Zers. Es ist wl. in A. und Ä., unl. in W. und Lg. — *3(5)-Phenyl-5(3)-benzylisoxazol*, $C_{16}H_{13}ON$, entsteht beim Kochen von Phenylacetylacetophenon mit Hydroxylaminchlorhydrat und krystallisiert aus verd. A. in Prismen vom F. 92°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in W. — *1,3(5)-Diphenyl-5(3)-benzylpyrazol*, $C_{18}H_{15}N_2$, wird entsprechend durch Einw. von Phenylhydrazin erhalten. Farblose Nadeln vom F. 76°, ll. in den meisten Solventien, unl. in W. — Kondensiert man Phenylacetylacetophenon mit Semicarbazid, so wird Carbaminsäure abgespalten, und man erhält anstatt des erwarteten Phenylbenzylpyrazolcarbonsäureamids *5(3)-Phenyl-3(5)-benzylpyrazol*, $C_{16}H_{14}N_2$. Die Verb. krystallisiert aus verd. A. in Nadeln vom F. 90,5—91°, ll. in A., Bzl., Chlf., unl. in W.

Konz. wss. Diazoniumchloridlsg. führt das Diketon über in [*Anilinazo*]-phenylacetylacetophenon, $C_{22}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A. vom F. 119—120°, welche von konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe gelöst werden. Die Lsg. wird durch Reduktionsmittel, nicht aber durch Oxydationsmittel entfärbt. Behandelt man die Verb. in alkoh. Lsg. mit einem großen Überschuß von Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so entsteht *1,3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-4-[anilinazo]-pyrazol*, $C_{28}H_{22}N_4$, nach der Gleichung:



Die Erscheinung, daß trotz der vorhandenen Möglichkeit nicht 2 Mol. Phenylhydrazin in Rk. treten, läßt darauf schließen, daß das [*Anilinazo*]-phenylacetylacetophenon die Ketoenolform besitzt. Das Pyrazol krystallisiert aus A. oder Eg. in orangefarbenen Nadeln vom F. 150°, welche fast unz. destillieren und ll. sind in den meisten Lösungsmitteln, unl. aber in Wasser.

Behandelt man eine Lsg. von Phenylacetylacetophenon in Chlf. mit Amylnitrit und alkoholischem HCl, so entsteht *Isonitrosophenylacetylacetophenon*, $C_{18}H_{13}O_3N$ =

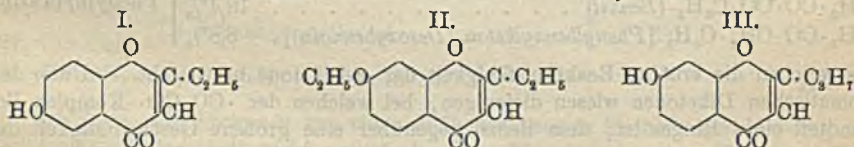
$C_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln aus A., welche bei 131° unter Zers.

$\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \parallel \\ \text{C} \end{matrix}$ schm. und ll. sind in A., Ä., Chlf., Eg., wl. in Lg., unl. in W. In NaOH u. H_2SO_4 löst es sich mit gelber Farbe. Beim Kochen mit Natronlauge, Säuren oder reinem A. zerfällt die Verb. in Blausäure, Benzoesäure und Phenyllessigsäure, analog der von CLAISEN und MANASSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2195; C. 87. 1137) beobachteten Spaltung des Isonitrosoacetophenons durch Alkalien. Hydrazin oder Hydroxylamin wirken auf die Isonitrosoverb. ein unter B. von Hydrazoximen oder Di-oximen. — *Isonitrosophenylacetylacetophenonmonosemicarboxon*, $C_{17}H_{18}O_3N_4$, entsteht beim Erhitzen des Isonitrosodiketons mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat und bildet aus A. farblose Krystalle vom Zersetzungspunkt 220° . Es ist unl. in W., Bzl., Lg., Chlf., wl. in Ä., zl. in Eg. und h. A. — *Isonitrosophenylacetylacetophenonmonoxim*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$, bildet aus A. Prismen vom F. 167° unter Zers. Die Verb. färbt sich am Licht violett und ist unl. in W. und Lg., ll. in den meisten anderen Lösungsmitteln und in verd. NaOH.

Da das Isonitrosophenylacetylacetophenon zu betrachten ist als das Monoxim eines 1,2,3-Triketons, in dem das mittlere Sauerstoffatom durch den Hydroxylaminrest ersetzt ist, so sollte man durch Abspaltung von Hydroxylamin zum Benzylphenyltriketon gelangen können. Da das nicht der Fall ist, so darf man annehmen, daß derartige Triketoverbb. sich sehr leicht weiter zers., wenn der einen oder den beiden der äußeren Ketogruppen 1 und 3 ein aliphatischer Rest oder zwei unmittelbar benachbart sind. Diese Folgerung stimmt überein mit den von PECHMANN und NEUFVILLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3376; C. 91. I. 75) beim Benzoylacetone und Acetylacetone erhaltenen Resultaten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1479—88. 8/6. [6/5.] Tübingen. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

St. v. Kostanecki u. J. Tambor, *Synthesen in der Chromongruppe*. Wie BLOCH u. v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 571; C. 1900. I. 671), sowie CRIVELLI und v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2512; C. 1900. II. 905) gezeigt haben, läßt sich der Essigsäureäthylester mit Resacetophenon-, bezw. Chinacetophenondiäthyläther in Ggw. von Na zu β -Diketonen paaren, welche durch Kochen mit HJ in Chromonderivate überführbar sind. Die Rk. wurde jetzt auf Homologe des Essigesters übertragen.

Mit W. Orth: Einw. des Propionsäureäthylesters auf Chinacetophenondiäthyläther. Es entsteht *2,5-Diäthoxypropionylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$; Tafelchen aus verd. A.; F. 49° ; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Geht durch zweistündiges Erhitzen mit HJ in *2-Oxy- β -äthylchromon* (I.) über;



Spielfe aus verd. A.; F. 165° ; die Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert grünlichblau. — Acetylverb., $C_{13}H_{12}O_4$. Blättchen aus verd. A.; F. $92-93^\circ$. — Durch Erwärmen einer methylalkoh. Lsg. der Verbindung I. mit Jodmethyl und Kali ist das *2-Methoxy- β -äthylchromon*, $C_{12}H_{10}O_3$, leicht erhältlich; rhombische Tafelchen aus verd. A.; F. $87-88^\circ$; die farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert grünlich blau. — *2-Äthoxy- β -äthylchromon*, $C_{13}H_{14}O_3$. Säulen aus Lg.; F. $65-66^\circ$; wird durch Kochen mit Na-Äthylat in *Chinacetophenonmonoäthyläther*, $(CH_3 \cdot CO)^1(OH)^2(C_2H_5O)^5 \cdot C_6H_5$, und Propionsäure gespalten.

Mit L. Paul: Einw. des Propionsäureäthylesters auf Resacetophenon-

diäthyläther. *2,4-Diäthoxypropionylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen aus verd. A.; F. 74–75°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Durch zwei-stündiges Kochen mit starker HJ liefert dieses β -Diketon, neben einem roten Farbstoff, ein Gemisch von viel *3-Äthoxy- β -äthylchromon* (II.) mit wenig *3-Oxy- β -äthylchromon*. Ersteres krystallisiert aus verd. A. mit 1 H_2O in zu Büscheln gruppierten Nadeln, die leicht wasserfrei werden und bei 83–84° schm.; die farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert violettstichig bläulich; durch Kochen mit Na-Äthylat-lsg. entstehen *Resacetophenonmonoäthyläther*, $(CH_3 \cdot CO)(OH)(OC_2H_5)C_6H_5$, u. Propionsäure; längeres Kochen mit konz. HJ ergibt *3-Oxy- β -äthylchromon*, $HO \cdot C_6H_4O_2 \cdot C_2H_5$ (kurze Prismen aus verd. A.; F. 186°). — Acetylverb., $C_{13}H_{12}O_4$. Säulen aus verd. A.; F. 67–68°.

Mit W. Winter: Einw. des Buttersäureäthylesters auf Resacetophenondiäthyläther. Die Rk. führt zum *2,4-Diäthoxybutyrylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Dicke Nadeln aus verd. A.; F. 60–61°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot; liefert durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit konz. HJ *3-Oxy- β -propylchromon* (III.) und einen roten Farbstoff. Dicke Nadeln aus Bzl. oder A.; F. 148°; die farblosen Lsgg. in Natronlauge und konz. Schwefelsäure fluoreszieren blauviolett, bezw. bläulich. — Acetylverb., $C_{14}H_{14}O_4$. Blättchen aus verd. Alkohol, F. 64–65°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1693–98. 22/6. [20/5.] Univ.-Lab. Bern.)

STELZNER.

P. Petrenko-Kritschenko u. E. Eltschaninoff, *Zur Kenntnis der α -Diketone*. v. PECHMANN, der Entdecker der aliphatischen α -Diketone, hat bereits darauf hingewiesen, daß bei diesen Verbb. die Ketourkk. weit stärker ausgebildet sind, als bei den Monoketonen; in ihrem Verhalten gegen fuchsinschweflige S. und Diazobenzolsulfosäure nähern sich die α -Diketone den Aldehyden. Auch mit salzsaurem Phenylhydrazin, mit welchem wohl die Aldehyde, nicht aber die Monoketone reagieren, liefern die α -Diketone leicht Kondensationsprodd.; so entstand z. B. aus *Diacetyl*, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, bei Zimmertemperatur das *Monophenylhydraxon* vom F. 135° u. in der Wärme das *Diphenylhydraxon* vom F. 239°. — Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Rk. vollzieht, liefs sich messen, indem äquimolekulare, $\frac{1}{100}$ -normale, alkoh. Lsgg. von Keton und Phenylhydrazin 1 Stunde bei 15–17° stehen blieben u. dann das unveränderte Phenylhydrazin nach E. MEYER mit Jod bestimmt wurde. — Hierbei ergaben sich folgende Werte:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (<i>Aceton</i>)	74,0%	} verbrauchtes Phenylhydrazin,
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (<i>Acetonylacetone</i>)	30,6%	
$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (<i>Acetylpropionyl</i>)	82,9%	
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ (<i>Benzil</i>)	18,4%	
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ [<i>Phenylbenzylketon (Desoxybenzoin)</i>]	8,8%	

aus welchen die erhöhte Reaktionsfähigkeit der α -Diketone hervorgeht. — Unter den aromatischen Diketonen wiesen diejenigen, bei welchen der $\cdot CO \cdot CO \cdot$ -Komplex Bestandteil eines Ringes ist, dem Benzil gegenüber eine gröfsere Geschwindigkeit der Umsetzung auf:

Benzophenon	18,0%	} verbrauchtes Phenylhydrazin.
Acenaphtenchinon	46,3%	
Phenanthrenchinon	36,8%	
Methylisopropylphenanthrenchinon	31,3%	

(Wegen der geringeren Löslichkeit der Ketone wurden die Vers. hier in $\frac{1}{100}$ -normaler Lösung ausgeführt.) Die Vf. schliessen aus diesen Zahlen, die Hypothese KRAFFT's über die Identität der Konfiguration von Verbb. mit offener u. geschlossener Kette könne nicht zutreffend sein. — Für in gleichem Sinne entscheidend halten sie

die Beobachtung, daß das Benzil, im Gegensatz zu den cyclischen α -Diketonen (Phenanthren-, Picen-, Chrysen- und Acenaphtenchinon), nicht mit Bisulfit reagiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1699—1702. 22/6. [20/5.] Univ. Odessa.) STELZNER.

P. Petrenko-Kritschenko u. S. Lordkipanidze, *Zur Kenntnis der cyclischen Ketone*. In analoger Weise, wie bei den α -Diketonen (vgl. das voranstehende Ref.), wurde auch bei den folgenden Ketonen die *Reaktionsgeschwindigkeit mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin* bestimmt, wobei folgende Geschwindigkeiten pro Stunde in Prozenten erhalten wurden:

	Phenyl- hydrazin	Hydroxyl- amin
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (<i>Aceton</i>)	70	82
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (<i>Methyläthylketon</i>)	49,1	75
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (<i>Methylpropylketon</i>)	42	72,4
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (<i>Methylbutylketon</i>)	42	70
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (<i>Methylhexylketon</i>)	39	70
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (<i>Diäthylketon</i>)	34	69

Aus dieser Tabelle ist erkennbar, daß, analog den Beobachtungen MENSCHUTKIN's bei der Esterbildung der AA., die Geschwindigkeit der Rk. um so stärker verringert wird, je näher sich die Gruppen der gegebenen Funktion (hier dem Carbonyl) befinden. — Geht man von der Ansicht aus, daß die Atome in den Molekülen der aliphatischen Verb. frei rotieren, während sie in den cyclischen Verb. fixiert sind, so kommt man zu dem Schluss, daß in gewissen, keine Seitenketten enthaltenden, cyclischen Verb. die Reaktionsfähigkeit eine erhöhte sein muß. In der That erreichen das Keto- und 1,4-Diketohexamethylen fast die Reaktionsgeschwindigkeit des Acetons, während andererseits zwischen dem 1,4-Diketohexamethylen und dem analogen Diketon der aliphatischen Reihe ein erheblicher Unterschied besteht:

	Phenyl- hydrazin	Hydroxyl- amin
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (<i>Aceton</i>)	70	82
$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ (<i>Ketohexamethylen</i>)	58	86
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$		
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ (<i>1,4-Diketohexamethylen</i>)	63	88
$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$		
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (<i>2,5-Hexandion</i>)	22	60

Bei Verss. mit *Hydrazin* war eine annähernd genaue Methode zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht aufzufinden; die Titration der unverbrauchten Base mit S. ergab wegen der Empfindlichkeit der Ketazine nur unter gewissen Bedingungen vergleichbare Resultate. Doch sprachen auch die hier erhaltenen Zahlen für die erhöhte Reaktionsfähigkeit der sechsgliedrigeren Ringe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1702—5. 24/6. [22/5.] Univ. Odessa.) STELZNER.

H. Pauly, *Über Bromderivate des Diäthylketons*. Läßt man in eine auf 80° erwärmte Mischung des Ketons (20 g) mit W. (60 ccm) Brom eintropfen, so bildet sich, je nach der Menge des angewandten Halogens, das α -Monobrom- oder symm. α, α' -Dibromderivat. — α -Monobromdiäthylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Stechend

riechende Fl., $K_{P_{733}}$ 157—158°, D^{15} 1,37; giebt keine Bisulfitverb. — *symm. α, α' -Dibromdiäthylketon*, $\text{CO}(\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3)_2$. Sehr stechend riechendes Öl; $K_{P_{13}}$ 80—81°, $K_{P_{733}}$ 193—195°; verbindet sich nicht mit Bisulfit; reduziert FEHLING'sche Lsg.; löst sich, wie das *symm.* Dichloracetone, in Barytwasser unter B. einer FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Substanz, die mit Phenylhydrazinacetat eine harzige Fällung giebt und vermutlich ein Dioxydiäthylketon ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1771. 22/6. [30/5.] Chem. Inst. Bonn.)
STELZNER.

H. Korten u. R. Scholl, *Über ω -Halogenacetophenonoxime*. Die früher geltend gewesene Anschauung, daß α -Halogenketone durch Hydroxylamin ohne nachweisbare Zwischenprodd. in Glyoxime verwandelt würden, entsprechend der Gleichung:
 $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHClR}' + 2\text{NH}_2\cdot\text{OH} = \text{R}\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{R}' + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{H}_2$
ist durch SCHOLL und MATHAIPOPOULOS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1550) für die Verbb. der Fettreihe widerlegt worden, indem sie zeigten, daß unter geeigneten Bedingungen die α -Halogenketoxime, $\text{R}\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{CHClR}'$, in glatter Rk. erhalten werden. Die Vff. haben nun gefunden, daß auch in der aromatischen Reihe diese primären Einwirkungsprodd. gefaßt werden können, wenn die Oximierung in mineral-saurer Lsg. und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird. Die aus ω -Halogenacetophenon entstehenden α -Halogenketoxime sind gut krystallisierende Körper; die Verbb. gehören der Synphenylreihe an. Beim Oximieren in alkal. Lsg. lassen sich neben den Glyoximen in geringer Menge auch die Antiphenylketoxime erhalten. Das aliphatisch gebundene Halogen ist sehr reaktionsfähig gegen Alkalien u. Ammoniak. Durch letzteres werden tertiäre Amine gebildet, welche bei der Einw. von alkoh. Salzsäure unter teilweiser Entoximierung und darauffolgender Wasserabspaltung in Paraoxazinderivate überzugehen scheinen.

Synphenylchloromethylketoxim, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus ω -Chloracetophenon (1 Mol.) u. salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) in methylalkoh.-wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. F. 88,5—89°; liefert bei der Umlagerung nach BECKMANN Chloracetanilid. — *Carbanilidosynphenylchloromethylketoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{:NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus dem Oxim und Phenylisocyanat in Benzollsg. Nadeln, F. 118—120°. — *Acetylsynphenylchloromethylketoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{:NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Nadeln, F. 67—68°. — *Trioximidotriphenacylamin*, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{CH}_2]_3\text{N}$. B. Beim Zufügen von konz. wss. Ammoniak zur alkoh. Lsg. des Oxims, F. 222° (Zers.). Ll. in Natronlauge; l. in Eg. und Nitrobenzol, sonst wl. Bei der Einw. h. konz. Salzsäure auf das Amin entstehen nebeneinander ein *farbloses Salz*, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Blättchen, F. 242°; die zugehörige Base bildet gelbliche Nadeln vom F. 92°), und ein *gelbes Salz*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\cdot\text{HCl}$ (F. 208°; die zugehörige Base bildet gelbrote Krystalle vom F. 191° und zeigt in alkoh. Lsg. gelbrote Fluoreszenz).

Synphenylbrommethylketoxim, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Würfelförmige Krystalle, F. 89,5. Leicht l., außer in Lg. — *Carbanilidosynphenylbrommethylketoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})\text{:NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 120—121°. — *Acetylsynphenylbrommethylketoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})\text{:NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, F. 74—75°. — *Antiphenylbrommethylketoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Nadeln, F. 96,5—97°; schwerer l. als die Synverb.

m-Nitro- ω -bromacetophenon, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. B. Aus *m*-Nitroacetophenon durch Bromieren in Eg.-Lsg. — *Syn-m-nitrophenylbrommethylketoxim*, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Gelbliche Nadeln, F. 126,5—127°. — *Carbanilido-m-nitro- ω -bromacetophenonoxim*, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})\text{:NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Gelbliche Nadeln, F. 145—146°. — *Acetyl-m-nitro- ω -bromacetophenonoxim*, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})\text{:NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Gelbliche Nadeln, F. 64—65°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1901—10. 22/6. [10/6.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.)
PRAGER.

A. F. Holleman, *Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols*. V. Mitt. A. F. Holleman u. B. R. De Bruyn, *Nitrierung der o- und m-Chlor- und Brombenzoesäuren*. Während in den früheren Mitteilungen hauptsächlich die orientierende Wirkung eines Substituenten auf die Eintrittsstelle eines zweiten studiert wurde (vergl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 18. 267; 19. 79. 188. 364; C. 99. II. 251; 1900. II. 43. 847; 1901. I. 776) hat Vf. das in der vorletzten Mitteilung begonnene Studium des gemeinsamen Einflusses zweier Substituenten an den o- und m-Chlor- und Brombenzoesäuren fortgesetzt. Bei jeder dieser SS. wurde die B. zweier Nitroprod. nachgewiesen und ihr Mengenverhältnis festgestellt.

I. Darst. und Reinigung der SS. a. *o-Chlorbenzoesäure* liefert mit 4 Tln. Salpetersäure (D. 1,52) ein Gemisch zweier Nitrochlorbenzoesäuren (vgl. MONTAGNE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 19. 54; C. 1900. II. 258). Trennung durch die Kaliumsalze, deren wss. Lsg. beim Eindunsten zuerst lange Nadeln des Salzes der 1, 2, 5-Chlornitrobenzoesäure ($\text{CO}_2\text{H} : \text{Cl} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$), kleine Krystalle, F. 161°, abscheidet; die letzten Mutterlaugen geben blumenkohlartige Gebilde des Salzes der zweiten S.: 2-Chlor-3-nitrobenzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NCl} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})(\text{Cl})(\text{NO}_2)_2$. F. 185°. In k. W. wl., in A. zl., 1 g S. l. sich bei 25° in 8 cem A. von 70%. Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 140—160° 2-Amido-3-nitrobenzoesäure, F. 204°. $\text{K} \cdot \text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{NCl}$; wenig glänzende, verästelte Krystalle.

b. *o-Brombenzoesäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$. Darst. Anthranilsäure wird in Bromwasserstoffsäure gelöst, mit einer Lsg. von Kupferbromür versetzt und zu dem h. Gemisch unter Rühren Natriumnitrit getropft. Ausbeute 142% der Anthranilsäure. Farblose Krystalle aus W., F. 149°. Die Nitrierung lieferte als Hauptprod. die 2-Brom-5-nitrobenzoesäure (F. 180°) und daneben 2-Brom-3-nitrobenzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{NBr}$. Trennung durch das ll. Kaliumsalz. Krystalle aus verd. A. F. 191°. Ist von RHALIS (LIEBIG's Ann. 198. 109) für unverändertes Ausgangsmaterial gehalten worden.

c. *m-Chlorbenzoesäure* (vergl. MONTAGNE a. a. O.) wird nitriert, die Lsg. in W. von 50° gegossen und rasch abgekühlt; das Nebenprod. fällt z. Tl. aus. Die Mutterlauge hinterläßt beim Eindampfen ein Säuregemisch, das in wenig Ä. gelöst und fraktioniert verdunstet wird; das Nebenprod. scheidet sich zuerst ab, dann die 3-Chlor-6-nitrobenzoesäure, die durch Aufnehmen in h. Bzl. gereinigt wird. 3-Chlor-2-nitrobenzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NCl}$. Schöne Krystalle aus verd. A., F. 235°, in h. Bzl. unl., in Ä. zwl. — 3-Chlor-6-nitrobenzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NCl}$. F. 139°. In h. Bzl. ll., kristallisiert daraus in glänzenden, schönen Krystallen, die unter Benzolverlust verwittern. In h. W., A., Aceton, Eg. l. $\text{K} \cdot \text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{NCl} + \text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NCl}$. B. Aus dem neutralen Kaliumsalz durch verd. Salzsäure gefällt.

d. *m-Brombenzoesäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$. Darst. m-Amidobenzoësäure wird in verd. Bromwasserstoffsäure gelöst, mit einer Lsg. von Kupferbromür versetzt und zu dem sd. Gemisch Natriumnitritlsg. gegeben. Ausbeute 100% der Amidosäure. Farblose Krystalle. F. 155°. Destillierbar. Liefert bei der Nitrierung 3-Brom-6-nitrobenzoesäure, F. 140°, als Hauptprod. und 3-Brom-2-nitrobenzoesäure, F. 250°, als Nebenprod. Trennung durch die geringe Löslichkeit des Nebenprod. in A. von 65% und des Natriumsalzes des Hauptprod. in W. 3-Brom-6-nitrobenzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{NBr}$. Krystalle aus A. oder W. F. 140°. Dicke, glänzende Rechtecke aus Benzol, $7\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{NBr} + 2\text{C}_6\text{H}_6$; werden bei 90° trübe. Krystalle aus Toluol, $9\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{NBr} + \text{C}_7\text{H}_8$.

II. Quantitative Bestimmung der Isomeren. Zum Nachweis des Verhältnisses der beiden Isomeren mußte nicht nur die durch W. niedergeschlagene M., sondern auch der Inhalt der Mutterlauge berücksichtigt werden. Diese kann man bei den m-Halogenensäuren direkt auf dem sd. Wasserbad eindampfen, während bei den o-Halogenensäuren auf dem nicht sd. Wasserbad im Vakuum eingeeengt werden muß, sonst entsteht Oxalsäure. Die Nitrierung erfolgt mit chem. reiner Salpetersäure schon bei -30° in sehr kurzer Zeit vollkommen quantitativ. Die Analyse der Säure-

gemische durch Bestimmung der D. ihrer Benzollsgg. war wegen zu geringer Löslichkeit in diesem Mittel nicht ausführbar; auch war kein anderes für diese Methode passendes Mittel oder Gemisch aufzufinden. Vf. bestimmte daher den Erstarrungspunkt und den eutektischen Punkt der verflüssigten Gemische und verglich damit dieselben Größen an Gemengen bekannter Zusammensetzung.

III. Besprechung der Resultate. Man bekommt bei der Nitrierung:

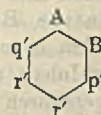
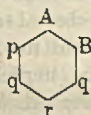
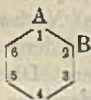
Aus:	Bei -30°	Bei 0°	Bei -30°	Bei 0°
	Prozente des Nebenprod.		Auf 100 Hauptprod. Teile Nebenprod.	
o-Chlorbenzoësäure . . .	14	16	16,3	19,1
o-Brombenzoësäure . . .	17,1	19,7	20,6	24,4
m-Chlorbenzoësäure . . .	8,3	8,7	9,1	9,5
m-Brombenzoësäure . . .	11,8	11,4	13,4	12,9
o- auf 100 Tle. p-Verb.				
Chlorbenzol			36,4	42,0
Brombenzol			52,7	60,5

In der m-Reihe ist der Einfluss der Temperatur verschwindend, in der o-Reihe beträchtlich, und die Menge des Nebenprod. steigt proportional der Temperatur. Durchweg ist bei den Bromverb. die Quantität des Nebenprod. größer als bei den Chlorverb.; es findet sich bei den o-Halogenensäuren dasselbe merkwürdige Verhältnis, wie bei der Nitrierung des Chlor- und Brombenzols. Die Mengen der Nebenprod. verhalten sich zu einander wie die Molekulargewichte:

$$\frac{C_7H_6O_2Cl}{C_7H_6O_2Br} = \frac{156,5}{201} = 0,778 \text{ und } \frac{16,3}{20,6} = 0,789.$$

Bei den m-Säuren tritt dagegen, gerade wie bei der Nitrierung des Nitrobenzoles und der Benzoësäure, diese Proportionalität nicht zu Tage. — Der Einfluss der Stellung der Halogene tritt darin zu Tage, dass bei der Nitrierung der m-SS. das Nebenprod. in verhältnismässig geringer Menge entsteht, und diese Menge auch mit steigender Temperatur nicht zunimmt. Die Nitrogruppe muss hier nämlich zwischen Carboxyl und Halogen treten, ein Platz, dessen Besetzung bekanntlich sterische Hindernisse entgegen stehen.

IV. Über die Regeln der Substitution im Benzolkern. Entgegen der bisher herrschenden Ansicht, dass von den beiden Substituenten A und B eines Benzolderivats C_6H_4AB ausschließlich oder vorwiegend der eine auf einen dritten Substituenten orientierend wirkt, kann man deutlich den gleichzeitigen Einfluss von A und B erkennen; ferner kommt aber auch die relative Stellung von A und B zu einander in Betracht. Man stellt das Verhältnis der sich bildenden Isomeren einer Verb. C_6H_3ABC mit großer Sicherheit dadurch fest, dass man die prozentualen Verhältnisse der sich durch den Eintritt von C in eine Verb. C_6H_5A bildenden Isomeren mit denen bei der Substitution von C in C_6H_5B multipliziert:



Ist das Verhältnis bei der Verb. C_6H_5A :

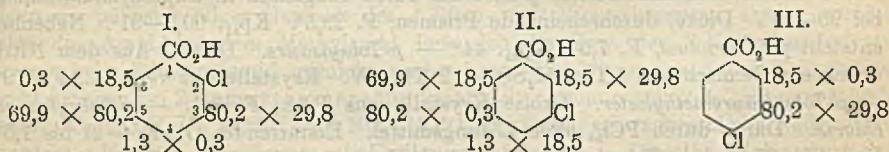
p Ortho : q Meta : r Para

und bei C_6H_5B :

p₁ Ortho : q₁ Meta : r₁ Para,

so wird z. B. die Tendenz zum Eintritt von C in die Stellung 3 durch das Produkt q p₁ ausgedrückt. Die neue Gruppe nimmt stets den Platz ein, für welchen dieses Produkt den größten Wert hat.

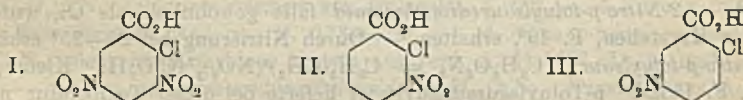
1. Nitrierung der *o*-Chlorbenzoesäure, (I.) Aus Benzoesäure entstehen bei der Nitrierung die *o*-, *m*- und *p*-S. im Verhältnis 18,5 : 80,2 : 1,3. Aus Chlorbenzol bilden sich *o*-, *p*- und *m*-Verb. im Verhältnis 29,8 : 69,9 : 8,3. Das größte Produkt ergibt sich für die Stellung 5, das zweitgrößte für 3; man erhält daher als Hauptprodukt die 1,2,5-Chlornitrobenzoesäure und als Nebenprod. die 1,2,3-S. Ebenso ist es bei der *o*-Brombenzoesäure. — 2. Bei der Nitrierung der *m*-Chlorbenzoesäure (II.) deuten die größten Produkte auf die Stellungen 6 und 2; demgemäß erhält man als Hauptprod. die 1,3,6-S. und als Nebenprod. die 1,3,2-S. Ebenso bei *m*-Brombenzoesäure. — 3. Nitrierung der *p*-Chlorbenzoesäure (III.) Den Produkten nach muß die Neigung



zur Besetzung der Stellung 2 verschwindend gering sein. Dementsprechend ist die 1,4,3-Chlornitrobenzoesäure das einzige bisher aufgefundenene Prod. Vf. führt diese Betrachtungsweise an den bekannten Ergebnissen der Nitrierung der *m*-Nitrobenzoesäure (einziges Prod. ist die *s*-Dinitrobenzoesäure), der *p*-Nitrobenzoesäure (Hauptprod. ist die 1,2,4-Dinitrosäure, Nebenprod. die 1,3,4-Dinitrobenzoesäure), der *Toluylsäuren* (vgl. VAN SCHERPENZEEL, s. zweitfolg. Ref.) des *o*- und *p*-Nitrophenols durch. Die mit *m*-Nitrophenol gewonnenen Resultate stimmen dagegen nicht mit der Theorie u. werden vom Vf. nachgeprüft. Andererseits sind die Ergebnisse der Nitrierung der *m*-Nitrochlorbenzoesäure und der *p*-Nitrochlorbenzoesäure, sowie die der *Bromierung* des *Toluols* und *m*-*Xylols* in Einklang mit der Regel des Vf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 206—34. [März] Groningen. Univ.-Lab.)

RASSOW.

A. F. Holleman, *Über die Struktur der o*-Chlordinitrobenzoesäure von Kalle & Comp. Die Struktur der *o*-Chlordinitrobenzoesäure (C. 1900. I. 742), $C_6H_3O_2N_2Cl = I$, wird dadurch erwiesen, daß Vf. sie aus den beiden *o*-Chlornitrobenzoesäuren (II u. III)



durch Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure unter Erwärmung bis 170° gewonnen hat. Schöne, farblose, glänzende Nadeln aus verd. Essigsäure. F. 196°. Der von HÜBNER dargestellten Chlordinitrobenzoesäure (LIEBIG's Ann. 222. 201), F. 238°, kann demnach die Struktur $CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 3$ nicht zukommen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 235—36. [März] Groningen. Univ.-Lab.)

RASSOW.

L. van Scherpenzeel, *Einwirkung chemisch reiner Salpetersäure auf die drei Toluylsäuren und einige ihrer Derivate*. Vf. giebt einen Überblick über die verschiedenen Rkk., die zwischen Salpetersäure und Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Amiden u. s. w. verlaufen. Wenn in den Carboxylgruppen an Stelle des Hydroxyls Oxalkyl, Amin oder Alkylamin tritt, so ist der Einfluss auf die Rk. mit Salpetersäure nur dann beträchtlich, wenn dieser Substituent Stickstoff enthält und daher selber mit der Sal-

petersäure in Rk. tritt. Die verschiedenen Möglichkeiten hat FRANCHIMONT (Rec. trav. chim. Pays-Bas 6. 140; 15. 61) entwickelt. Vf. hat den Einfluss untersucht, den der Eintritt eines Alkyls in das Phenyl auf die Nitrierung der Benzoësäure und ihrer Derivate ausübt. Dieser Einfluss konnte sowohl orientierend sein als auch die Rk. beschleunigen oder hemmen. Damit räumliche Hinderungen möglichst ausgeschlossen würden (vgl. die Arbeiten von V. MEYER und von SCHOLZ), wurde das kleinste Alkyl, das Methyl, gewählt und die Rkk. zwischen chemisch reiner Salpetersäure und den drei *Toluylsäuren*, ihren Estern, Amiden und Alkylamiden studiert.

Experimentelles. Am einfachsten reagieren *p*-Toluylsäure u. ihre Derivate; es entsteht immer nur ein Mononitroderivat; die beiden anderen SS. geben je zwei Mononitroverb., die getrennt wurden. Die Nitrierung fand einerseits bei 0° und in möglichst kurzer Zeit, andererseits bei gewöhnlicher Temperatur statt. Das bei dieser Rk. entwickelte Gas wurde gemessen und als N₂O bestimmt.

I. *p*-Toluylsäure. A. Darstellung der *p*-Toluylsäure und ihrer Derivate. *p*-Tolunitril. Darst. aus diazotiertem *p*-Toluidin durch Eingießen in Cuprocyanalkaliumlg. bei 90—95°. Dicke, durchscheinende Prismen, F. 29,5°. Kp₁₁, 90,5—91°. Nebenher entsteht *p*-Chlortoluol, F. 7,5°; Kp₂₅, 44°. — *p*-Toluylsäure. Darst. Aus dem Nitril durch ein Gemisch von 6 Tln. H₂SO₄ u. 2 Tln. W. Krystalle aus verd. A., F. 179°. — *p*-Toluylsäuremethylester. Große Krystalle aus PAe., F. 34°. — *p*-Toluylsäurechlorid. Darst. durch PCl₅, ohne Lösungsmittel. Erstarrendes Öl, F. -2° bis 1,5°, Kp₁₀, 95—95,5°. — *p*-Toluylsäureanhydrid, C₁₆H₁₄O₃ = (CH₃·C₆H₄·CO)₂O. B. Nebenprod. der Darst. des Säurechlorids; hinterbleibt bei der Rektifikation desselben im Destillationskolben. Farblose Nadeln aus A., F. 95°. Ist gegen sd. W. sehr beständig. — *p*-Toluylsäureamid. Darst. aus dem Methylester durch Ammoniak bei 120°, F. 159,5°. In h. W., A., Chlf. ll., in Ä. und PAe weniger l. — *p*-Toluylsäuremonomethylamid, CH₃·C₆H₄·CO·NH·CH₃. Darst. Aus dem Säurechlorid durch wsa. Methylamin und Kalilauge. Dicke, farblose Nadeln, F. 145—145,5°. — *p*-Toluylsäuredimethylamid, C₁₀H₁₃ON = CH₃·C₆H₄·CO·N(CH₃)₂. Darst. wie beim Monomethylamid. Große, durchscheinende Krystalle aus verdunstendem A., F. 41°, Kp₁₀, 156°. In W., A., Ä., Bzl. u. Chlf. sll.

B. Die Nitrierung bei 0° ergab nur eine S., die 2-Nitro-*p*-toluylsäure, C₆H₅·(CH₃)¹(NO₂)²·C³O₂H. B. Durch 5 Tle. absolute Salpetersäure. F. 188,5—189°. — 2-Nitro-*p*-toluylsäuremethylester, C₉H₉O₄N = C¹H₃·C₆H₃(N²O₂)·C³O₂H. Gelbliche Nadeln aus Holzgeist, F. 49°. — 2-Nitro-*p*-toluylsäureamid. Krystalle aus W., F. 166 bis 166,5°. In Bzl. wl. 2-Nitro-*p*-toluylsäuremonomethylamid, C₉H₁₀O₃N₂ = CH₃·C₆H₃(NO₂)·CO·NH·CH₃, F. 149°. In A., Bzl., h. W. ll., in Chlf. u. Ä. wl., in PAe. fast unl. — 2-Nitro-*p*-toluylsäuredimethylamid fällt gewöhnlich als Öl, wurde nur einmal in Krystallen, F. 49°, erhalten. — Durch Nitrierung bei 20—25° erhält man 2,6-Dinitro-*p*-toluylsäure, C₆H₃O₆N₂ = C₆H₃(CH₃)¹(NO₂)₂^{2,6}C³O₂H. Kleine, gelbe Platten, F. 158,5°. *p*-Toluylsäuremethylester lieferte bei dieser Temperatur nur den Mononitroester, ebenso entstand aus dem Dimethylamid nur langsam die Mononitroverb. Das Amid und Methylamid wurden stürmisch zers. unter Abspaltung von N₂O und B. von Mono- u. Dinitro-*p*-toluylsäure.

II. *m*-Toluylsäure. Darst. Aus *m*-Tolunitril (D¹⁵, 0,976, F. -23,5 bis -23°, Kp₇₇₃, 209,5—210°) durch Verseifung. Aus *m*-Xylol durch verd. Salpetersäure und Reinigung der S. durch Fraktionierung ihres Äthylesters (D¹⁵, 1,034; Kp₁₀, 103—105°; Kp. 229—235°). Krystalle aus W., F. 110°. — 6-Nitro-*m*-toluylsäureäthylester, C₁₀H₁₁O₄N. B. Als Nebenprod. bei der Oxydation des *m*-Xylols durch sd. verd. Salpetersäure aus zuerst gebildetem 4-Nitro-*m*-xylol. Krystalle aus Lg., F. 53,5°, Kp., 150—156°. — *m*-Toluylsäurechlorid, CH₃·C₆H₄·COCl. Erstarrt bei starker Abkühlung, F. -23°, Kp₇₇₃, 219—220°. — *m*-Toluylsäuremethylester, C¹H₃·C₆H₄·C³O₂·CH₃. D¹⁵, 1,066, Kp₇₇₃, 220,5—221°. — *m*-Toluylsäureamid, C₉H₉ON. Farblose, glänzende Krystalle

aus W., F. 93–94°. — *m-Toluylsäuremethylamid*, $C_9H_{11}ON$, F. 44,5–45°. In W., A., Ä., Bzl., Chlf. ll., in PAe. wl. — *m-Toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{13}ON$. Farblose Fl., die bei -80° nicht erstarrt. D^{15} . 1,043, Kp_{12} . 148°. — *4-Nitro-m-toluylsäurechlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot COCl$. Krystalle aus CS_2 . In A., Chlf., Bzl. ll.; in PAe. unl. — *4-Nitro-m-toluylsäuremethylester*, $C_9H_9O_4N$. B. Aus dem Chlorid. Fast farblose Krystalle aus Holzgeist, F. 72,5°. — *4-Nitro-m-toluylsäureamid*, $C_8H_9O_3N_2$. Harte, glänzende Nadeln aus W., F. 191°. — *4-Nitro-m-toluylsäuremethylamid*, $C_9H_{10}O_3N_2$. Farblose, glänzende Platten aus W., F. 135–136°. In Ä. wl. — *4-Nitro-m-toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Dicke, farblose Krystalle aus verdunstendem A., F. 88,5°. In A., Ä. u. W. ll. Färbt sich im Licht rot. — *2-Nitro-m-toluylsäureamid*, $C_8H_9O_3N_2$. Krystalle aus W., F. 135–136°.

Die Nitrierung der *m-Toluylsäure* (vgl. JAKOBSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 2353) lieferte auf 2 Tle. die *4-Nitrosäure*, F. 223°, 1 Tl. der *2-Nitrosäure*, F. 184 bis 185°; in den Mutterlaugen waren Spuren einer S. vom F. 132°, wahrscheinlich ein konstant schm. Gemenge zweier Mononitrosäuren. Aus dem Methylester erhält man ein teilweise öliges Gemisch des *4-Nitro-* u. *2-Nitrosäureesters*; analog verhält sich das Amid, bei dem Methylamid liefs sich die Ggw. des *2-Nitrosäurederivats* kaum, beim Dimethylamid garnicht nachweisen. Die Nitrierung der *m-Toluylsäure* geht dagegen bei Zimmertemperatur leicht weiter, man erhält *2,4-Dinitro-m-toluylsäure*, $C_8H_6O_6N_2 = C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2 \cdot C^2O_2H$. Feine, schwachgelbliche Nadeln aus verd. A., F. 173°. Färbt sich mit Kalilauge tiefviolett. — Dieselbe Dinitrosäure erhält man aus 2- u. aus 4-Nitro-m-toluylsäure, ferner aus den Amiden u. Monomethylamiden dieser SS. unter Entw. von N_2O . Dagegen geht die Nitrierung des Dimethylamids immer nur bis zum Mononitro-m-toluylsäuredimethylamid. — *2,4-Dinitro-m-toluylsäuremethylester*, $C_8H_6(CH_3)(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus *m-Toluylsäureester* bei Zimmertemperatur. Krystalle aus Holzgeist, F. 104–105°.

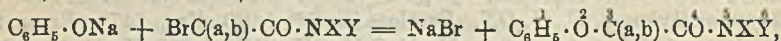
III. *o-Toluylsäure*. *o-Tolunitril*, $C_8H_4(CN) \cdot CH_3$. Farblose Fl. D^{15} . 0,992. F. —13 bis -14° . Kp_{16} . 90°. — *o-Toluylsäure*, F. 102,5–103°. Mit Wasserdampf destillierbar. Bei der Darst. aus *o-Xylol* erhält man nebenher hochsiedende Nitroprodd. — *o-Toluylsäurechlorid*, $C_8H_4(CO \cdot Cl) \cdot CH_3$. B. Glatt aus der S. und PCl_5 ohne Lösungsmittel. Farblose Fl. Kp_{763} . 212°. — *o-Toluylsäuremethylester*. D^{15} 1,073. F. —54 bis -51° . Kp_{760} . 213°. — *o-Toluylsäureamid*. Farblose, glänzende, platte Nadeln aus W. F. 138°. — *o-Toluylsäuremonomethylamid*, $C_9H_{11}ON$. Farblose Nadeln aus W. F. 75°. — *o-Toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{13}ON$. Farblose Fl. D^{25} . 1,033. Kp_{13} . 147°. Erstarrt auch bei 80° nicht. — *4-Nitro-o-toluylsäurechlorid*, $C_8H_5(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$. Farblose Nadeln aus Chlf. F. 59–60°. Gegen W. ziemlich beständig. — *4-Nitro-o-toluylsäuremethylester*, $C_9H_9O_4N$. Oblonge Prismen aus Holzgeist. F. 69°. — *4-Nitro-o-toluylsäureamid*. Fast farblose Nadeln. F. 173–174°. — *4-Nitro-o-toluylsäuremethylamid*, $C_9H_{10}O_3N_2$. Sehr feine, farblose Nadeln aus verd. A. F. 160°. In A. und Ä. ll., in W. zl. — *4-Nitro-o-toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Krystalle aus A. und Ä. F. 105–106°. Auch in W. zl. — *6-Nitro-o-toluylsäurechlorid*. Krystalle aus Chlf. F. 68–68,5°. — *6-Nitro-o-toluylsäuremethylester*, $C_9H_9O_4N_2 = C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2 \cdot C^2O_2 \cdot CH_3$. Schwach gelbe Nadeln aus Holzgeist. F. 66°. — *6-Nitro-o-toluylsäureamid*, $C_8H_8O_3N_2$. Farblose, wollige Nadeln aus W. F. 163°. — *6-Nitro-o-toluylsäuremethylamid*, $C_9H_{10}O_3N_2$. Farblose Nadeln aus W. F. 131–132°. — *6-Nitro-o-toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Schwach gelbliche, dicke Krystalle aus A. F. 69,5–70°.

Durch Nitrierung der *o-Toluylsäure* haben FITTIG und RAMSAY eine Nitrosäure, F. 145°, bekommen, die JAKOBSEN und WIERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1956) in eine (α -) S. F. 179° und eine β -S., F. 145°, zerlegten. Vf. hat das bei 0° gewonnene Säuregemisch (F. 144–146°) durch Krystallisation der Methylester aus Holzgeist getrennt, wobei Prismen (F. 69°) und feine gelbliche Nadeln (F. 66°) im Verhältnis 2:1 erhalten werden. Die Prismen lieferten bei der Verseifung die (α) *4-Nitro-o-to-*

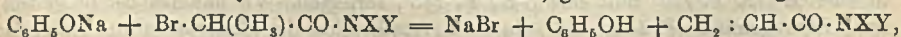
hylsäure, $C_6H_5(CH_3)^1(NO_2)^4 \cdot C^2O_2H$, F. 178—178,5°, während aus den Laugen eine gleichfalls in Nadeln anschießende S., die (β) 6-Nitro-o-toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)^1(NO_2)^6 \cdot C^2O_2H$, F. 184—184,5°, resultierte. Die sogenannte β -S., F. 145° ist ein Gemisch dieser beiden. — Die Nitrierung des Methylesters ergab dieselben beiden Ester im Verhältnis 3 : 1; bei den Amidn überwiegt das α -Prod. noch mehr. — Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht sofort 4,6-Dinitro-o-toluylsäure, F. 205—206°, die in gleicher Weise auch aus den isomeren Mononitrosäuren erhalten wird. — 4,6-Dinitro-o-toluylsäuremethylester, $C_6H_5O_2N_2$. B. Aus o-Toluylsäureester und seinen 4- u. 6-Nitroprodd. F. 73—73,5°. Amid und Methylamid der o-Toluylsäure, sowie ihre Mononitroverbb. bilden mit HNO_3 4,6-Dinitro-o-toluylsäure unter N_2O -Abspaltung.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß der Einfluß der Temperatur besonders hervortritt: bei 0° entstehen fast nur Mononitroverbb., bei Zimmertemperatur mehr oder weniger Dinitroverbb., am schwierigsten in der p-Toluylsäure. Durch die Anwendung der chemisch reinen Salpetersäure wurden alle Oxydationsrkk. ausgeschlossen. Der Einfluß der an den Säurerest gebundenen Gruppen ist für die Eintrittsstelle der Nitrogruppen von sehr geringem Einfluß; er tritt nur bei der Bestimmung der Quantität des accessorischen Prod. zu Tage. Bemerkenswert ist die Stabilität der Dimethylamidgruppe. Auf die Stärke der SS. ist der Eintritt der Nitrogruppen in die Toluylsäuren von merkwürdig geringem Einfluß. Der Eintritt der Nitrogruppen erfolgt meist in m-Stellung zum Carboxyl; demgemäß erhält man nur eine Nitro-p-toluylsäure und nur eine Dinitro-p-toluylsäure. Der Einfluß der Methylgruppen äußert sich aber bei der m-Toluylsäure, indem nicht 5-Nitro-m-toluylsäure, sondern nur 4 und 2-Nitrosäuren entstehen. — Dieselbe Violettfärbung mit Kali, wie die 2-4-Dinitro-m-toluylsäure zeigt die Dinitrobenzoësäure von V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 3154); eigentümlich ist, daß die beiden Dinitro-p-toluylsäuren, die die wahren Homologen der S. von V. MEYER sind, mit Kali nicht so reagieren. — Die auffallende Rotfärbung des Dimethylamids der 4-Nitro-m-toluylsäure zeigt das niedere Homologe, das o-Nitrobenzoësäuredimethylamid (Krystalle aus Ä., F. 78°) nur in sehr geringem Maße. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 149—81. (1897/98.) Leyden.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. LV. Derivate des Phenoxyacetamids und -anilids*. Eine neue Versuchsreihe, die, wie angekündigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1610; C. 1900. II. 197) sich auf das Schema:



erstrecken sollte, bestätigte, daß, wie auch (l. c.) angenommen worden, die in den Positionen 6 stehenden Reste von weitgehendem Einfluß auf die Art der Umsetzung von Phenolnatrium mit den α -Bromfettsäureamidderivaten sind. Die normale Verkettungsrk. führt gemäß obiger Gleichung zu α -Phenoxykörpern; sie trat mehr oder weniger vollkommen, bezw. rascher oder langsamer ein bei allen Kombinationen, in denen $X = H$; $Y = C_6H_5$, $C_6H_4 \cdot CH_3$, $C_{10}H_7$ oder $C_6H_4NO_2$ war. Der Einfluß von a und b äußerte sich nur insoweit, als bei einzelnen Kombinationen neben dem α -Verkettungskörper ein β -Isomeres, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot HC(CH_3) \cdot CONXY$, aber immer nur in untergeordneter Menge, entstand, wie z. B. bei den Isobutyrylderivaten des o-Toluidins, ($X = H$, $Y = C_6H_4 \cdot CH_3$), und des p-Nitroanilins, ($X = H$, $Y = C_6H_4NO_2$). Demgemäß gelingt die Einführung des Phenoxyrestes in die α -Stelle weit leichter als die Einführung des Anilin-(Toluidin-)Restes. — Als abnormer Verkettungsverlauf ist das Auftreten von Spaltungskörpern anzusehen. Phenol und Amidderivate der Acrylsäurereihe traten als solche, gemäß der Gleichung:



auf, und zwar vorwiegend bei den Kombinationen, in denen $X = C_6H_5$; $Y = CH_3$, C_2H_5 , C_6H_5 oder $CH_2 \cdot C_6H_5$ war. Hierbei äußerte sich auch der Einfluß der Alkyl-

gruppen des Fettsäurerestes in der bekannten Weise, daß von dem Propion- < Butter- < Isobutter- < Isovaleriansäurerest die Verkettungsschwierigkeit bei den Derivaten der sekundären Basen und mithin auch die B. der Spaltprodd. zunimmt. Eine Abspaltung des basischen Restes wurde bisher nur bei Verss. mit *Carbazolderivaten* beobachtet, doch ist der Verlauf dieser Spaltungsrrk. noch nicht aufgeklärt. Die Umsetzungen wurden durchweg in indifferenten Lösungsmitteln (Bzl., Toluol u. Xylol) vorgenommen.

Experimenteller Teil. *Phenoxyacetamid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. (Verss. von A. Pessis.) B. 4 g Chloracetamid wurden in Toluollsg. so lange mit 4,99 g pulverisiertem Natriumphenolat am Kühler gekocht, bis Phenolphthalein keine alkal. Rk. mehr gab. (Umsetzung: 98%). Das Toluolfiltrat lieferte reines, farbloses Phenoxyacetamid, F. 101°. — *α-Phenoxypropionamid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. (Verss. von J. Bloch.) B. Aus 2 g *α-Brompropionsäureamid*, Kp_{15} , 135°, durch Umsetzung mit 1,52 g Natriumphenolat in sd. Toluol (Umsetzung 96%). Aus Toluol farblose Blättchen, F. 132—133°, ll. in h. Lg., Eg. und CS_2 , identisch mit dem von SARRBACH (J. pr. Chem. [2] 21. 156) beschriebenen Prod. — *α-Phenoxybutyramid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. (Verss. von S. Werschow.) B. Aus 2 g *α-Brombutyramid* und 1,3976 g Natriumphenolat in Toluol (Umsetzung 97%). Farblose, lange Nadeln, F. 123° (LUCHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1422 111°), wl. in k. A., k. Bzl., ll. in h. A., h. Bzl., k. Aceton und Chlf., swl. in Lg. — *α-Phenoxyisobutyramid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 3 g *α-Bromisobutyramid*, Kp_{17} , 145°, u. 2,096 g Natriumphenolat in 50 ccm sd. Toluollsg. (Umsetzung 98%). Ein reineres Prod. erhält man, wenn man 5 g Natriumphenolat mit 7,15 g Bromisobutyramid in 50 ccm Xylol 8 Stunden kocht, mit wss. NaOH durchschüttelt und aus A. mehrmals umkrystallisiert. Derbe Nadeln, F. 114°, l. in w. W., Ä., Bzl., ll. in Aceton und verd. A., sll. in Chlf., fast unl. in k. Lg. — *α-Phenoxyisovaleramid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 5 g *α-Bromisovaleramid* durch Kochen mit 3,22 g Phenolnatrium und 50 ccm Xylol (Umsetzung 89,7%). Aus Lg. farblose, verfilzende Nadeln, F. 143°, ll. in den organischen Solvenzien, auch in der Kälte.

α-Phenoxyacetanilid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. (Verss. von A. Pessis.) B. Bei etwa 6-stündigem Kochen von a. 2,73 g Natriumphenolat mit 4 g Chloracetanilid und b. 2,084 g Natriumphenolat mit 4 g Bromacetanilid in Toluol (Umsetzung 96, bzw. 99,5%). Nach dem Umkrystallisieren zuerst aus A. und W., dann aus Lg. farblose, dünne, langgestreckte, anscheinend rechtwinklige Prismen, F. 101,5°, identisch mit dem von MOREL (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 964; C. 1900. I. 117) beschriebenen Prod. — *α-Phenoxypropionylanilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. (Verss. von Bloch.) B. Bei 5—6-stündigem Kochen von 6 g *α-Brompropionylanilid*, Kp_{19} , 186° (Bad: 220°; Thermometer bis 170° im Dampf) mit 3,06 g Natriumphenolat in Toluol (Umsetzung 95%). Aus Lg. farblose, derbe, rhombische Tafeln, F. 118,5—119°, Kp_{14} , 211—212° (Bad: 255°; Thermometer bis 175° im Dampf) fast ohne Zers., wl. in k. Mineralsäuren, Eg., ll. in A., CS_2 und h. Ä. Entsteht ferner nach Verss. von F. MITT aus Anilin und *α-Phenoxypropionylchlorid*. Letzteres, $C_6H_5O_2Cl$, farbloses Öl, das an der Luft raucht und von W. schwer umgesetzt wird, Kp_{66} , 146—147° (Bad: 180°), wurde aus 10 g Phenoxypropionsäure und 12,5 g PCl_5 durch schließliches, etwa einstündiges Erhitzen am Rückflußkühler auf 80—90° erhalten. In Bzl.-Lsg. setzt es sich mit dem auch durch Bzl. verd. Anilin glatt in Anilinchlorhydrat und *α-Phenoxypropionylanilid*, glänzende Nadeln, F. 119°, um. — *α-Phenoxybutyranilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. (Verss. von S. Werschow.) B. Beim 5½—6-stündigen Kochen von 3 g Brombutyranilid und 1,438 g Natriumphenolat in Xylol (Umsetzung 94%). Aus A. unter Wasserzusatz lange, dünne, farblose Nadelchen, F. 93—94°, im Vakuum unzers. flüchtig, wl. in k. Lg., ll. in organischen Solvenzien. — *α-Phenoxyisobutyranilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim 8-stündigen

Kochen von 15 g α -Bromisobutyranilid, farbloses, rasch erstarrendes Öl, $K_{p_{30-35}}$ 160—190°, mit 7,19 g Natriumphenolat und 150 ccm Toluol (Umsetzung 96%). Durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. wurde als Hauptprod. das Verkettungsprod., $C_{16}H_{17}O_2N$, farblose, seidenglänzende Nadeln, F. 93—94°, $K_{p_{16}}$ 210 bis 211° (Bad 255°; Thermometer bis 90° im Dampf) fast ohne Zers., wl. in Lg., l. in A., ll. in Ä., sl. in Bzl., Chlf. und Aceton, gewonnen, daneben fanden sich außer einem Öl noch 2 nach Isonitril riechende Körper. Mit alkoh. Kali liefert das α -Phenoxyisobutyranilid unter verschiedensten Versuchsbedingungen die α -Phenoxyisobuttersäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 933; C. 1900. I. 1017) vielleicht neben α -Äthoxyisobutyranilid, F. 52—53° (vgl. TIEGERSTEDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2928). Ferner liefs es sich nach Verss. von F. Mitt auch aus Anilin und dem α -Phenoxyisobuttersäurechlorid gewinnen. Letzteres, aus 25 g α -Phenoxyisobuttersäure und 29,2 g PCl_5 dargestellt, läfst sich im Gegensatz zum Propion-, Butter- und Isovaleriansäurederivat nicht im Vakuum destillieren. — α -Phenoxyisovalerianilid, $C_9H_9 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus 11,35 g Bromisovalerianilid und 5,14 g Natriumphenolat bei etwa 36stündigem Erhitzen in sd. Xylol (Umsetzung 92%). Aus Lg. farblose, dicht verzweigte Nadeln, F. 97°, l. in A., Ä., Lg., Eg., Chlf. u. Bzl.

S. Gerbert bestimmte den zeitlichen Verlauf der Umsetzung dieser und anderer noch zu beschreibender Kombinationen in der Weise, dafs stets 0,5 g Natriumphenolat mit der molekularen Menge des Bromfettsäurederivats in 30 ccm Bzl. am Kühler unter Ausschlufs der Feuchtigkeit 1 Stunde im Wasserbade gekocht u. nach dem Abkühlen und Ansäuern mit 25 ccm verd. HNO_3 im Scheidetrichter mit W. ausgeschüttelt wurde, worauf in der wss. Schicht das Brom nach VOLHARD titrimetrisch bestimmt wurde. Es waren nach einer Stunde umgesetzt in Prozenten:

Brompropionamid . . .	95,2 bezw. 96,3	Brompropionanilid . . .	27,4 bezw. 29,9
Brombutyramid . . .	91,6 „ 95,1	Brombutyranilid . . .	16,2 „ 18,6
Bromisobutyramid . . .	63,8 „ 63,9	Bromisobutyranilid . . .	32,2 „ 33,1
Bromisovaleramid . . .	37,1 „ 39,1	Bromisovalerianilid . . .	16,2 „ 16,2

Während also bei den Amidn, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(a,b) \cdot CO \cdot NH_2$, die wohlbekannte Reihenfolge Propion->Butter->Isobutter->Isovaleriansäurerest auftritt, überflügelt bei den Aniliden, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(a,b) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Isobutter = Propion->Butter-Isovaleriansäurerest, das Isobutyl das n-Butyl u. ist keinenfalls kleiner als Propionyl. Dieses neue Verhältnis der 4 Fettsäurereste findet sich auch wieder bei den Toluiden und Nitroaniliden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1835—43. 22/6. [10/6.] Riga. Synthetisches Lab. des Polytechnikums.) ROTH.

C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen. LVI. Phenoxyfettsäuretoluide und -naphtalide. I. o-Toluidinderivate, mitbearbeitet v. L. Konkorowitsch. α -Phenoxypropionyl-o-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$. B. Aus 5 g Brompropionyltoluid und 2,4 g Natriumphenolat in sd. Bzl. (Umsetzung 94,5%). Nach einigen Tagen scheiden sich lange, weisse Nadeln aus, die, aus A. umkrystallisiert, bei 88 bis 90° schm. $K_{p_{24}}$ 220—230°. Als Nebenprod. liefs sich Phenol nachweisen. — α -Phenoxybutyryl-o-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 2,26 g Natriumphenolat u. 5 g Brombutyryltoluid in sd. Bzl. (Umsetzung 80%). Aus A. farblose Nadeln; F. 101—102°. — α -Phenoxyisobutyryl-o-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 18,12 g Natriumphenolat und 40 g α -Bromisobutyryl-o-toluid — letzteres ist, auch im Vakuum, nicht unzersetzt destillierbar — durch 11- bis 12stündiges Erhitzen (Umsetzung 96%). Bei der weiteren Unters. des Rk.-Prod. einmal durch fraktionierte Dest., sowie durch fraktionierte Krystallisation ergab es sich, dafs das α -Prod. nur zu etwa 50% entstanden. Daneben hatte sich Phenol (aber kein Methakrylsäuretoluid) und auscheinend das β -Phenoxyisobutyryl-o-

toluid, $C_{17}H_{19}O_2N$, aus Lg. büschelförmig gruppierte Nadeln, F. 91°, letzteres in geringer Menge, gebildet. Die α -Verb., farblose Nadeln, F. 62°, Kp_{17} , 210—217° ohne Zers., unter gewöhnlichem Druck bei 305° unter Zers. (Isonitrilgeruch) sd., unl. in W., ll. in verd. A., sl. in Ä., Chlf., Bzl., wurde auch durch Einw. von o-Toluidin auf Phenoxyisobutrylchlorid in Bzl. erhalten. — α -Phenoxyisovaleryl-o-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 5 g Bromisovaleryl-o-toluid und 2,15 g Phenolnatrium in Toluol (Umsetzung 86%). Farblose, lange Nadeln, F. 116—117°, swl. in k. W. und Lg., ll. in A., Ä., Bzl., besonders in der Hitze. II. m-Toluidinderivate, mitbearbeitet von N. Goldblatt. α -Phenoxypropionyl-m-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Bei 10stündigem Erhitzen von 10 g α -Brompropionyl-m-toluid mit 4,8 g Natriumphenolat u. 100 ccm Toluol (Umsetzung 83%). Aus verd. A. dicke, regulär-sechseckige Tafeln, auch Zwillingskristalle, F. 86,5°, Kp_{18} , 220°, swl. in W., wl. in Lg., ll. in Bzl., Chlf., CS_2 , l. in A. u. Ä. — α -Phenoxybutyryl-m-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Bei 15stündigem Kochen von 5 g α -Brombutyryl-m-toluid und 2,26 g Natriumphenolat mit 50 ccm Toluol (Umsetzung 90,3%). Aus A. farblose, prismatische, konzentrisch verwachsene Kristalle, F. 92,5°. α -Phenoxyisobutyryl-m-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Wie die entsprechende n-Butyrylverb. bei nur 10stündigem Erhitzen (Umsetzung 87%). Aus verd. A. farblose, konzentrisch kreuz- und fächerförmig gruppierte Nadeln, F. 83°. — α -Phenoxyisovaleryl-m-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Bei 26stündigem Kochen von 5 g Bromisovaleryl-m-toluid und 2,14 g Natriumphenolat in 50 ccm Toluol. Aus verd. A. farblose, fächer- und sternförmig gruppierte, glänzende Nadeln, F. 89—90°. III. p-Toluidinderivate nach Vers. von J. Liebermann. α -Phenoxypropionyl-p-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Brompropionyl-p-toluid (3,8 g) u. Natriumphenolat (1,8 g) (Umsetzung 85%), auch beim Erhitzen im Vakuum im Metallbade. Aus A. feine farblose Nadeln, F. 115°, unl. in W., wl. in Lg., l. in A., ll. in Ä., Eg., Bzl., sl. in Chlf., CS_2 . — α -Phenoxybutyryl-p-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 5,3 g Brombutyryltoluid und 2,4 g Phenolat (Umsetzung 88%). Feine Nadeln, F. 124°. — α -Phenoxyisobutyryl-p-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Bromisobutyryl-p-toluid und Phenolat (gleiche Mengen) (Umsetzung 82%). Feine Nadeln, F. 124°, die bei 8stündigem Erhitzen mit alkoh. Kali im Einschmelzrohr auf 180° p-Toluidin u. α -Phenoxyisobuttersäure geben. — α -Phenoxyisovaleryl-p-toluid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 5,8 g Bromisovaleryltoluid und 2,5 g Phenolat (Umsetzung 85%). Farblose Nadeln, F. 122°.

Nach Vers. von Gerbert ergaben die Toluidinderivate nach einstündigem Kochen in Bzl. folgende Verkettungsprozente:

	ortho	meta	para
Brompropionyltoluid	27,9—29,5	26,6—29,2	29,0—31,3
Brombutyryltoluid	20,8—21,4	12,7—13,9	18,5—18,5
Bromisobutyryltoluid	38,2—39,4 ¹⁾	31,3—33,6	23,2—29,2
Bromisovaleryltoluid	15,1—15,1	10,4—11,2	15,1—16,2

¹⁾ Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit möglicherweise von der B. des isomeren Nebenprod. herrührt.

IV. α -Naphtylaminderivate, mitbearbeitet von P. Meschlumjanz. α -Phenoxypropionyl- α -naphthalid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Nach 3-, bzw. 5stündigem Kochen von 5,8 g Natriumphenolat u. 13,9 g Brompropionyl-naphthalid in Toluol, bzw. Xylol (Umsetzung 90%). Aus verd. A. farblose, feine Nadelchen, F. 131°, Kp_{20} , 260°, swl. in Lg. und Ä., ll. in Bzl. u. Chlf. — α -Phenoxybutyryl- α -naphthalid,

$C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Nach 6stündigem Kochen von 5,8 g Phenolat und 14,6 g Brombutyrylnaphtalid in Xylol (Umsetzung 92%). Aus verd. A. dünne, lange, farblose, büschelförmig zusammengewachsene Nadeln, F. 148°, Kp_{16} , 260°. — *α -Phenoxyisobutyryl- α -naphtalid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Aus Phenolat und Bromisobutyrylnaphtalid in Toluol, bezw. Xylol (Umsetzung 89,4, bezw. 94%). Glänzende, farblose, lange, dünne Prismen, F. 98°. — *α -Phenoxyisovaleryl- α -naphtalid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Nach 8stünd. Kochen von 3,5 g α -Bromisovalerylnaphtalid, 1,32 g Phenolat und 50 ccm Xylol (Umsetzung 91,7%). Aus A., feine, farblose Nadeln, F. 102°, Kp_{17} , 259° neben *Phenol*, unverändertem Ausgangsmaterial und einem schwarzen *Harz*. V. β -Naphtylaminderivate, mitbearbeitet von J. Feigin. *α -Phenoxypropionyl- β -naphtalid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Aus 10 g Brompropionylnaphtalid mit 3,47 g Natriumphenolat in Xylol nach 5stündigem Kochen (Umsetzung 89%). Aus h. A. unter Zusatz von Tierkohle, farblose Nadeln, F. 117°, l. in organischen Solvenzien, besonders in Bzl. — *α -Phenoxybutyryl- β -naphtalid*, $C_{20}H_{19}O_2N$. B. Aus 10 g Brombutyrylnaphtylamid in sd. Toluol (Umsetzung 86%). Farblose Blättchen, F. 117°. — *α -Phenoxyisobutyryl- β -naphtalid*, $C_{30}H_{19}O_2N$. B. Aus Bromisobutyryl- β -naphtalid und Phenolat in Toluol erst nach 24 Stunden, in Xylol bereits nach 1 Stunde (Umsetzung 82,2%). Aus A. farblose, sternförmig gruppierte Nadeln, F. 157,5°. — *α -Phenoxyisovaleryl- β -naphtalid*, $C_{21}H_{21}O_2N$. B. Aus 1,35 g Bromisovalerylnaphtalid und 0,51 g Phenolat in 50 ccm Toluol nach etwa 28stündigem Kochen (Umsetzung 86,2%). Aus h. A. farblose, sternförmig gruppierte Nadeln, F. 128°, l. in A. und Ä., ll. in Bzl.

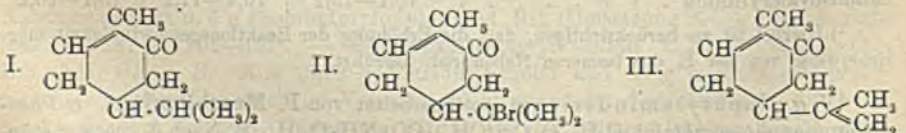
Die Verkettungszahlen für die α -Phenoxyfettsäurenaphtalide sind nach 1stündigen Kochen in Bzl. folgende:

	α -Naphtalid	β -Naphtalid
Propion-	54,5—55,6%	27,8—32,4%
Butter-	47,7—48,6 „	22,0—22,6 „
Isobutter-	49,8—51,0 „	30,1—33,6 „
Isovaler-	16,2—19,1 „	13,2—13,5 „

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1844—54. 22/6. [10/6.] Riga. Synthetisches Lab. des Polytechnikums.)
ROTH.

Adolf Jolles, *Über die Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff*. (Verh. d. Vers. Dtsch. Ntf. u. Ärzte 1900. II. 1. Hälfte 79—82. — C. 1900. II. 1101; 1901. I. 310.)
ROTH.

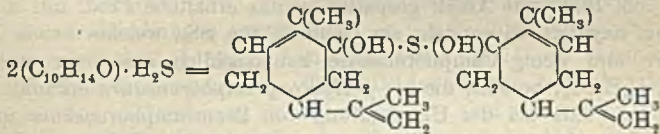
C. Harries, *Über Δ^6 -Menthen-2-on und Carvotanaceton*. Nach SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2454; C. 1900. II. 966) kommt dem *Carvotanaceton* die Formel eines *Dihydrocarvons* (I.) zu. Vf. erhielt nun durch gelinde Reduktion des Hydrobromcarvons (II.) neben Carvon (III.) ein dihydriertes Carvon, verschieden von dem von WALLACH u. SCHRADER (LJEBIG's Ann. 279. 377) beschriebenen Dihydrocarvon (IV.). Unter Zugrundelegung der WAGNER'schen Terpenomenklatur (Ber.



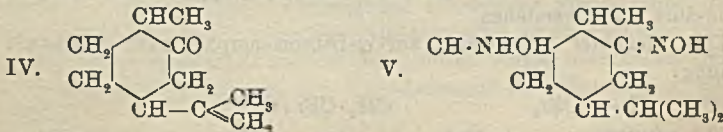
Dtsch. chem. Ges. 27. 1636. Anm.) bezeichnet Vf. die neue Verb. als Δ^6 -Menthen-2-on. Bei einem Vergleich mit dem Carvotanaceton von SEMMLER (l. c.) ergab sich nun die interessante Thatsache, daß das Δ^6 -Menthen-2-on die optischaktive

Modifikation, das Keton $C_{10}H_{16}O$ im Carvotanacetone, einem Gemisch mehrerer Ketone, die entsprechende racemische Modifikation ist.

Experimenteller Teil. Bearbeitet von Carl Stirn. Reduktion des Hydrobromcarvons. Man fügt zu einer Lsg. von 350 g Hydrobromcarvon in 1200 ccm CH_3OH 900 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter sehr guter Kühlung, schüttelt das Ganze 18 Stunden auf der Maschine, gießt in 2%ige HCl , nimmt das abgeschiedene Öl mit Ä. auf und destilliert den Ätherrückstand mit Wasserdampf. Zur Entfernung des Carvons, etwa $\frac{1}{4}$ des Rk.-Prod., behandelt man das Ketongemenge mit $Eg \cdot HBr$, gießt nach halbstündigem Stehen auf Eis, schüttelt die äther. Lsg. mit Natriumbicarbonat und destilliert den Ätherrückstand mit Wasserdampf; event. muß man diese ganze Operation noch einmal wiederholen. — *Hydrobromcarvon* wird bei längerem Einleiten von Wasserdampf vollständig in (etwa zu $\frac{2}{3}$) *Carvakrol* und (zu $\frac{1}{3}$) *Carvon* zers. — Das über sein Semicarbazon gereinigte Δ^6 -Menthen-2-on, $C_{10}H_{16}O$, ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl von carvon-ähnlichem, aber schwächerem u. süßlicherem Geruch. Kp. 227—223°, K_p , 96—97°. D^{10} , 0,9411, D^{19} , 0,9351. Im 10 ccm Rohr dreht es die Ebene des polarisierten Lichtes bei Natriumlicht u. 25° um +49,5°. — Das *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, nach der BAEYER-THIELE'schen Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1918) dargestellt, krystallisiert aus h. A. in regelmäßigen Tafeln, unl. in Ä., F. 173—174°, bei 170° sinternd. — *Schwefelwasserstoffverbindung*, $(C_{10}H_{16}O)_2H_2S$. B. Beim Sättigen einer Lsg. des Ketons in alkoh. NH_3 mit H_2S . Aus 100%ig. A. oder aus Essigsäure glänzende Nadeln, F. 222—225°, leicht zersetzlich, auch beim Erwärmen mit Alkali. Die Molekulargewichtsbestimmung in Bzl. nach BECKMANN ergab 322, ber. 338. — Die H_2S -Verbindung des Carvons schm., aus Eg . umkrystallisiert, entgegen den Angaben im Handbuch der Terpene von HEUSLER, Braunschweig 1896, bei 224—225°. Ihre Konstitution ist, u. analog die der H_2S -Verb. des Δ^6 -Menthen-2-ons, folgendermaßen zu formulieren:



Δ^6 -Menthen-2-onoxim, $C_{10}H_{16} : NOH$. B. Aus dem Keton a. bei der Einw. von molekularen Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat bei eintägigem Stehen in der Kälte oder b. bei vierstündigem Kochen mit molekularen Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat in 60%ig. alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Man gießt in W., nimmt mit Ä. auf u. versetzt den in w. absoluten A. gel. Ätherrückstand bei 20° mit W. bis zur Trübung. In einer Kältemischung krystallisiert das Oxim in großen, schiefen Prismen, F. 75—77°, mit Wasserdämpfen flüchtig. (Ausbeute 70—80%.) Wird nur sehr schwer beim Erhitzen mit verd. SS. in die Komponenten zurückgespalten. — *Oxaminooxim des Δ^6 -Menthen-2-ons*, $C_{10}H_{20}O_2N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (V.). B. analog dem Carvononaminooxim (Ber. Dtsch. chem.



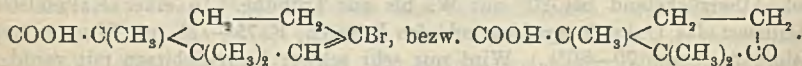
Ges. 32. 1345; C. 99. I. 1283) beim achttägigen Stehen von 1 Mol. Δ^6 -Menthen-2-on mit 2 Mol. freiem Hydroxylamin in methylalkoh. Lsg. Das über sein Oxalat, F. 130—135°, gereinigte Oxaminooxim krystallisiert aus Ä. in fein verfilzten Nadeln, wl. in Ä., ll. in Alkali, die bei 90° sintern und bei 95—97° schm. Reduziert FEHLING's-

sche Lsg. in der Kälte, giebt beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 das Oxim, F. 75—77°. Leitet man durch die äther. Lsg. des Oxaminooxims mehrere Tage einen Luftstrom, so bildet sich das entsprechende *Dioxim*, $C_{10}H_{16}(NOH)_2$, kleine, farblose Prismen, F. 194—196° unter Zers., wl. in A. — Reduktion des Δ^6 -Menthen-2-ons a. mit Zinkstaub u. alkoh. NaOH nach WALLACH. Dabei entsteht ein gesättigtes Keton, das *d-Carvomenthon*, F. des entsprechenden *Oxims* 97—99°. — b. mit Aluminiumamalgam nach HARRIES und KAISER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1320; C. 99. I. 1278). Das sirupöse Rk.-Prod. enthält ein *Diketon*, das mit essigsaurem Phenylhydrazin ein swl. *Phenylhydraxon*, $C_{32}H_{40}N_4 = (C_{10}H_{17} \cdot N_2HC_6H_5)_2$, F. bei 260°, liefert. — Mit Eg.-HBr reagiert das Δ^6 -Menthen-2-on äußerst langsam, im Gegensatz zum Carvon, erst nach 24-stündigem Stehen unter B. einer *Verbindung* von anscheinend der Zus. $C_{10}H_{16}O \cdot HBr$, gelbes Öl. Bei Behandlung mit basischem Bleinitrat in sd. CH_3OH -Lsg. wird Δ^6 -Menthenon regeneriert. — Mit $KMnO_4$ liefert das Δ^6 -Menthen-2-on, wie Carvotanacetone, *Brenztraubensäure* u. eine krystallinische S., wahrscheinlich eine optischaktive *Isopropylbernsteinsäure*. — Versuche über Carvotanacetone. Das nach SEMMLER (l. c.) bereitete Carvotanacetone ergab, auch in der Form seines konstant bei 177° schm. *Semicarboxons*, bei der Analyse Werte, die zwischen den Formeln $C_9H_{14}O$ und $C_{10}H_{16}O$, bzw. $C_9H_{14} : N_2HCONH_2$ und $C_{10}H_{16} : N_2HCONH_2$, lagen. Auch das über das Oxalat gereinigte *Oxaminooxim des Carvotanacetons*, weisse Prismen, F. gegen 162°, ll. in verd. Alkalien und SS., wl. in Ä., zeigt nur annähernd die Zus. $C_{10}H_{20}O_2N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Es reduziert sofort FEHLING'sche Lsg. in der Kälte; seine wss. Lsg. nimmt beim Kochen mit Quecksilberoxyd keine Blaufärbung an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1924—35. 22/6. [12/6.] I. Berliner Univ.-Lab.)

ROTH.

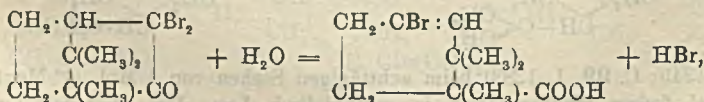
A. Lapworth und W. H. Lenton, *Die Konstitution der aus α -Dibromcampher erhaltenen Säuren*. Wird Tribromcampherlaktone (J. Chem. Soc. London 77. 458; C. 1900. I. 766. 1026) mit Alkali gespalten u. das erhaltene Prod. mit k. Natriumhypobromitlg. oxydiert, so entsteht ein Gemisch von SS., welches neben Trimethylenbernsteinsäure und wenig Camphoronsäure hauptsächlich aus einer zweibasischen Laktonsäure, $C_9H_{12}O_6$, besteht, die als β -*Hydroxycamphoronsäure* erkannt wurde.

Vff. folgern, daß bei der Umwandlung von Bromcamphoronsäure in α -Monobromcampholid der Laktonsauerstoff gebunden wird an den Ring in δ -Stellung zur Carboxylgruppe, und nicht, wie früher (J. Chem. Soc. London 75. 1139) angenommen, in γ -Stellung, da die einzig mögliche Formel für die *Camphonsäure* $COOH \cdot C(CH_3) < \begin{matrix} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ C(CH_3)_2 & & CH_2 \end{matrix} > CO$ ist. Die Formeln der *Bromcamphorensäure* und der *Camphononsäure* müssen sein:



Diese Formeln stimmen mit den Eigenschaften der Verb. überein und lassen namentlich das verschiedene Verhalten der Carbonylgruppe in der Camphon- und Camphonsäure leicht verstehen.

Die Einw. feuchter Silberverb. auf α -Dibromcampher wird dargestellt durch die Gleichung:



wobei als intermediäres Prod. wahrscheinlich eine den Trimethylenring enthaltende Verb. entsteht. Eine derartige Annahme läßt sich wahrscheinlich auf noch andere

Rkk. der Campher- und Terpenreihe ausdehnen, wie die scheinbaren Wanderungen von Methylgruppen von einem Kohlenstoffatom an ein benachbartes und die B. von Camphenderivaten aus Bornylchlorid und verwandten Verbb. (Proceedings Chem. Soc. 17. 148—49. 17/6. [15/6.]) FAHRENHORST.

J. Bredt, *Aufspaltung und Umlagerung des Camphocanringes*. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1900. II. 1. Hälfte. 91—92. — C. 1901. I. 461.) ROTH.

J. Minguin u. E. Grégoire de Bollemont, *Über den Racemismus*. Vf. haben folgende Verbb. des Camphers, aktive und racemische, dargestellt und bei diesen die Angaben betr. Krystallform, F., D. und Molekulargewicht vervollständigt: *Benzylidencampher*, *Brombenzylidencampher*, $C_{17}H_{19}BrO$, *Reduktionsprodukt des letzteren*, $C_{17}H_{20}O$, *neutrales Borneolsuccinat*, *Chloralcampholat*, *Bromalcampholat*, *Anisalcampher* u. *Brombenzylcampher*. Im allgemeinen ist die Krystallform der racemischen Verb. von derjenigen der aktiven verschieden; ausgenommen hiervon sind der Brombenzylidencampher u. Anisalcampher. — Bei 6 der genannten Verbb. sind die racemischen Modifikationen, deren FF. unter denjenigen der aktiven Verbb. liegen, in Δ , $\bar{\Delta}$, Bzl. u. Toluol leichter l., als die letzteren; umgekehrt ist es beim racemischen Brombenzylcampher, dessen F. den seiner Komponenten übersteigt. — Untersucht wurden ferner die FF. von Gemischen aus gleichen Teilen der aktiven u. racemischen Verb. Besitzt die racemische Verb. des Gemisches eine andere Krystallform, als die aktive Verb., so beginnt das Gemisch unterhalb des F. der niedrigst schm. Komponente zu schm. Besitzen dagegen beide Verbb., die aktive und die racemische, die gleiche Krystallform, so beginnt das Gemisch etwas oberhalb des F. der niedrigst schm. Komponente zu schm.

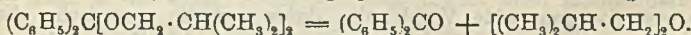
Man kann also diese racemischen Verbb. in 2 Kategorien teilen, je nachdem ob ihre Krystallform mit derjenigen der aktiven Verb. identisch ist oder nicht. Die letzteren scheinen wirkliche Verbb., die ersteren (Brombenzylidencampher u. Anisalcampher) isomorphe Mischungen vorzustellen. — Der Brombenzylcampher folgt allein dem Gesetz von LIEBISCH (LIEBIG'S ANN. 286. 140); die D. der racemischen Verb. ist größer, als die ihrer Komponenten. Die D.D. des aktiven neutralen Borneolsuccinats, Anisalcamphers, Chloral- und Bromalcampholats sind größer, als die der korrespondierenden racemischen Verbb. Bei den übrigen sind die D.D. der aktiven und racemischen Verb. einander ziemlich gleich. — Die auf kryoskopischem Wege bestimmten Molekulargewichte der racemischen Verbb. sind bei einer Konzentration von $\frac{1}{10}$ Mol. auf 1000 ccm Bzl. und selbst in möglichst konz. Lsg. ohne Ausnahme denjenigen der aktiven Verbb. gleich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1573—76. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. Welmans, *Über Pfefferminzöl D. A.-B. IV und die Farbenreaktionen desselben*. — Vf. bestimmte von verschiedenen Pfefferminzölen des Handels die physikalischen Eigenschaften und bespricht die von dem D. A.-B. IV aufgestellten Anforderungen für reines Öl. — Die bekannteste Farbenrk. der Pfefferminzöle (besonders der amerikanischen) ist die mit Eg. (blaue Färbung mit kupferroter Fluoreszenz). Diese Rk. wird durch geringe Mengen Cl, dem Eg. zugesetzt, oder durch gechlorte Essigsäuren besonders leicht hervorgebracht, und ist Vf. geneigt, einem eventuellen Chlorgehalt der Luft Einfluß auf das Gelingen der Rk. zuzuschreiben. (Pharm. Ztg. 46. 532 bis 534. 3/7. Köln.) v. SODEN.

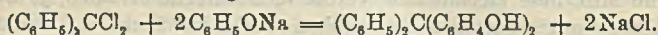
B. Sjollema, *Über das Senföl der Samen von Brassica napus*. Aufmerksam gemacht durch Vergiftungen von Tieren, die Futterkuchen aus Senfsamen gefressen hatten, fand Vf. einen besonders langanhaltenden und intensiven Senfölgelch bei Kuchen, die aus Colxa (*Brassica napus*) gewonnen waren. Aus diesen isolierte er

durch Dest. mit Wasserdampf unter vermindertem Druck in Ggw. von weißen Samen ein Öl, leichter als W.: *Crotonylsenföl*, $C_6H_7NS = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C:S(?)$. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von an Meerrettig und Senföl erinnerndem Geruch. D^{20}_4 0,9933. Kp. 174° unter geringer Zers. DD. 4,191 gef.; 3,914 ber. Reduziert Permanganat, entfärbt Bromwasser. — *Crotonylthioharnstoff*, $C_6H_{10}N_2S = SC(NH_2)NH \cdot C_6H_7$. B. Durch alkoh. Ammoniak aus dem Senföl. Farblose Nadeln aus W. D^{20}_4 1,0638, F. 64° . n_D 1,571 76 (EYKMAN). In A. sl., in k. W. l., in Ä. zwl. — Das Crotonylsenföl ist nicht identisch, sondern isomer mit den von HOFMANN und CHARON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 514 und Ann. Chim. Physiol. [7] 17. 262) beschriebenen Verb. Das von EYKMAN bestimmte Brechungsvermögen des *Allylthioharnstoffs*, $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N:C:S$. D^{20}_4 1,1100. n_D 1,593 62, läßt diesen als das niedere Homologe des Crotonylharnstoffs erscheinen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 237—242. [März] Groningen Landw. Staatslab.) RASSOW.

J. E. Mackenzie, *Über die Einwirkung von Natriummethylat und seiner Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzalchlorid*. Vf. hat früher (J. Chem. Soc. London 69. 985; C. 96. II. 246) die Darst. von Dimethoxy-, Diäthoxy- u. Dibenzoxydiphenylmethanen durch Einw. von Natriummethylat, -äthylat und -benzylat auf Benzophenonchlorid beschrieben. In Fortsetzung dieser Unters. erhielt er folgende neuen Verb.: *Dipropoxydiphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C(OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$, farblose, prismatische Krystalle vom F. 33—34,5°. *Diisobutoxydiphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C[OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$, F. 36—38°; wird leicht aufgespalten nach der Gleichung:



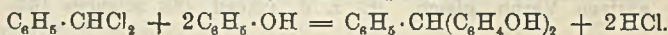
4:4'-*Dihydroxytetraphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4OH)_2$, entsteht anstatt der Diphenoxyverb. nach der Gleichung:



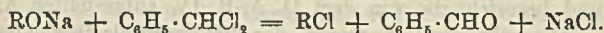
Es krystallisiert aus Ä. mit 2 Mol. Krystalläther und schm. bei 285—287°. Diacetat, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4OCH_3CO)_2$, F. 170—171°. Bei Einw. von A. und 1%iger alkoh. HCl auf Benzophenon wurden keine Resultate erhalten.

Dimethoxydiphenylmethan lieferte bei der Nitrierung 4:4'- und 3:3'-Dinitrobenzophenon; durch Anilin wurde es aufgespalten unter B. von Diphenylmethylenanilid.

Bei der Einw. von Natriummethylat und -äthylat auf Benzalchlorid entstehen, wie schon WICKE (LIEBIG's Ann. 102. 356) fand, Dimethoxy- u. Diäthoxybenzyliden. Natriumbenzylat reagiert dagegen nur unter B. von Stillben. Erhitzt man Phenol mit Benzalchlorid, so entsteht 4:4'-Dihydroxytetraphenylmethan:



Ganz anders gestaltet sich die Einw. der genannten Verb. auf Benzalchlorid, wenn man höheren Druck anwendet. Sie geht dann vor sich nach der allgemeinen Gleichung:

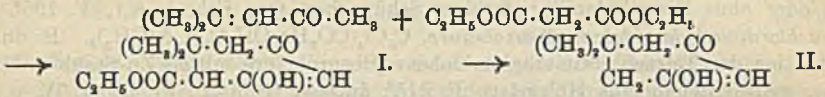


Auf diese Weise wurden Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Benzylchlorid dargestellt.

Bei Einw. von Natriumäthylat auf Äthylendibromid unter Druck entsteht Acetylen. (Proceedings Chem. Soc. 17. 150. 17/6. [15/6.]) FAHRENHORST.

Hans Stobbe, *Über die Wirkungsweise des Natriumäthylats auf Gemische von Ketonen und Malonsäureester*. Veranlaßt durch die Arbeit von KOMPPA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3530; C. 1901. I. 299) berichtet Vf. über bereits vor 6 Jahren ausgeführte Vers., die er im Anschluß an Unters. über die Kondensationsprod. von Ketonen und Bernsteinsäureestern bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ (vgl. LIEBIG's Ann. 308. 67. 118. 133. 144; C. 99. II. 611—17) unternommen. Die Annahme, durch Kondens-

sation von z. B. Aceton mit Malonsäureester dabei zu Estern ungesättigter SS., z. B. der Isopropylmalonsäure oder einer ihr isomeren S. $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{COOH})_2$, bezw. $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2):\text{C}:\text{CH}(\text{COOH})_2$, zu gelaugen, bestätigte sich nicht. Vielmehr ist der Reaktionsverlauf beim Aceton folgendermaßen zu formulieren (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1122). Aus 2 Mol. Aceton bildet sich unter dem kondensierenden Einfluß des NaOC_2H_5 zunächst *Mesityloxyd*, dieses addiert sich an den Natriummalonsäureester, und aus diesem Additionsprod. bilden sich gemäß dem Schema:



zwei von VORLÄNDER (LIEBIG'S ANN. 294. 300. 315; C. 97. I. 547. 587) bereits beschriebene *Hydroresorcinderivate*, der *Dimethylhydroresorcinsäureäthylester* (I.) F. 74 bis 76°, und das *Dimethylhydroresorcin* (II.), aus W. zentimeterlange, dicke, citronengelbe Nadeln, aus A. und Ä. farblose, rechtwinkelige Prismen, F. 147—148° [КОМПА (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1422; C. 99. II. 29) F. 144—144,5°]. — Bei der Einw. von äquimolekularen Mengen Aceton und Malonsäureester treten diese Hydroresorinderivate nicht auf.

Aromatische Ketone und Malonsäureester. Bearbeitet von **Georg Heun**. Zu einer abgekühlten äther. Lsg. äquimolekularer Mengen des Ketons u. des Esters wurde festes Natriumäthylat gefügt. Dabei wurden, bei gewöhnlicher Temperatur also, die angewandten Ketone zu den entsprechenden sekundären AA. reduziert. Das *Benzophenon* ergab fast ausschließlich *Benzhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (95% des angewandten Benzophenons). *Acetophenon* ergab *Benzoesäure* (etwa 25% des angewandten Acetophenons), einen Körper der Zus. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$, hellgelbe Blättchen, F. 183°, und ein Harz. Dieses lieferte bei der Darst. ein Öl, Kp. ca. 200°, das der Hauptsache nach aus *Methylphenylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, bestand, ferner einen *KW-stoff* der Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$, aus Ä. große, dicke Tafeln oder Prismen, F. 131—132°, Kp. über 280°. Dieselben Verbb., außer der Benzoesäure, entstehen auch beim bloßen Kochen von Acetophenon mit einer alkoh. NaOC_2H_5 -Lsg. Die Vers. sollen nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt werden, um die Einw. des Äthylats auf Gemische von Ketonen und Malonsäureester völlig aufzuklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1955—62. 22/6. [8/5.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) ROTH.

A. Haller u. H. Umbgrove, Über die Tetrachlordimethyl- und -diäthylamidobenzoylbenzoesäure und ihre Derivate. Im Anschlusse an die Unterss. von HALLER und GUYOT über die Kondensation von Dialkylanilinen mit Phtalsäureanhydrid (C. 1901. I. 631. 741. 743) haben Vff. das Verhalten des Anhydrids der Tetrachlorphtalsäure gegen Dialkylaniline geprüft. Sie fanden, daß unter den gleichen Bedingungen, unter denen die nicht gechlorten Dialkylamidobenzoylbenzoesäuren entstehen, auch die gechlorten Derivate sich bilden; diese unterscheiden sich aber von ersteren dadurch, daß sie nicht direkt (durch HCl) esterifizierbar sind und mit Dialkylanilinen bei Ggw. von Acetanhydrid keine Dialkylanilinphtaleine, sondern gemischte Anhydride liefern, die sich mit Alkoholaten zu Estern der gechlorten Dialkylamidobenzoylbenzoesäuren umsetzen.

Tetrachlordimethylamidobenzoylbenzoesäure, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{CO}_2\text{H})\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$. B. Zu einer Lsg. von 100 g Dimethylanilin in 300 g CS_2 giebt man allmählich 100 g fein gepulvertes AlCl_3 und nach völligem Erkalten des Gemisches 40 g Tetrachlorphtalsäureanhydrid; das bei längerem Stehen sich als braunes Öl abscheidende Reaktionsprod. behandelt man bei Wasserbadwärme mit 5%iger H_2SO_4 , löst den Rückstand in Sodalg. und fällt mit verd. H_2SO_4 ; die mit W. gewaschene S. kristallisiert man aus A., dem man das gleiche Volum Holzgeist zusetzt, um. Gelbe Schüppchen,

F. 211°, fast unl. in k. W., zl. in A. und Ä., wl. in Holzgeist. *Methylester*, $C_{17}H_{13}O_3NCl_4$. Ist nicht direkt darstellbar, sondern wird durch Behandlung des gemischten Essigtetrachlordimethylamidobenzoylbenzoesäureanhydrids mit Na-Methylat erhalten; gelbe Krystalle (aus Bzl. + A.), F. 167°. *Äthylester*. Gelbe Nadelchen, F. 143°.

— *Essigtetrachlordimethylamidobenzoylbenzoesäureanhydrid*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \text{CO} \cdot OCOCH_3 \end{matrix}$.

B. beim Erwärmen von Tetrachlordimethylamidobenzoylbenzoesäure mit Acetanhydrid mit oder ohne Dimethylanilin; farblose Schüppchen (aus Bzl. + A.), F. 196°. — *Tetrachlordimethylamidobenzoylbenzoesäure*, $C_6Cl_4(CO_2H) \cdot CH_2C_6H_4N(CH_3)_2$. B. durch Reduktion der Tetrachlordimethylamidobenzoylbenzoesäure mittels Zn-Staub u. HCl; feine, weiße Nadeln (aus Holzgeist), F. 215°, äußerst ll. in A., wl. in sd. W. u. Ä.

Tetrachlordiäthylamidobenzoylbenzoesäure, $C_6H_4(CO_2H)CO \cdot C_6H_4N(C_2H_5)_2$. B. analog derjenigen der niederen Homologen; gelbe Krystalle (aus A. + Holzgeist), F. 222°, fast unl. in k. W., ll. in A., wl. in Bzl. u. Holzgeist. *Methylester*, $C_{19}H_{17}O_3NCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Bzl. + A.), F. 160°. *Äthylester*, $C_{20}H_{19}O_3NCl_4$. Gelbe Krystalle, F. 135°. — *Essigtetrachlordiäthylamidobenzoylbenzoesäureanhydrid*, $C_{20}H_{17}O_4 \cdot NCl_4$. Farblose Schuppen (aus A. + Bzl.). F. 175°. — *Tetrachlordiäthylamidobenzoylbenzoesäure*, $C_{18}H_{17}O_2NCl_4$. Weiße Krystalle (aus Holzgeist), F. 148°, l. in sd. W., ll. in A. und Essigsäure, weniger in Ä. — Die Unters. wird fortgesetzt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 598—603. 5/6.)

HELLE.

Hans Stobbe u. Otto Zeitschel, *Beiträge zur Kenntnis der Triphenylakrylsäure und des Benzhydroläthers*. Während die aromatischen Aldehyde gerade bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ leicht mit Cyanessigeste oder Benzylcyanid zu ungesättigten Verbb. zusammentreten, reagieren Ketone, wie z. B. Benzophenon, mit Phenylessigeste anscheinend gar nicht und mit Benzylcyanid nur in sehr geringem Mafse. Allerdings liefsen sich im letzteren Falle, im Gegensatz zu den Angaben von V. MEYER und G. HEYL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2784) geringe Mengen von *Triphenylakrylsäure-nitril*, $(C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)(CN)$, gewinnen.

I. Benzophenon und Phenylessigeste. Bearbeitet von Hans Stobbe. Nach mehrtägiger Einw. von trockenem $NaOC_2H_5$ (37,7 g) auf eine gekühlte äther. Lsg. des Ketons (100 g) u. des Esters (91 g) liefs sich als Reaktionsprod. neben unverändertem *Benzophenon* u. neben *Phenylessigsäure* nur *Benzhydroläther*, $C_{25}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$, aus Ä. oder 95%igem A. Krystalle, F. 109—110°, nachweisen. Dieser Ä., der in sekundärer Rk. aus dem durch Einw. von $NaOC_2H_5$ auf Benzophenon gebildeten Benzhydrol (vgl. S. 300) entstanden ist, löst sich, wie alle das Radikal $(C_6H_5)_2C(OH)$ enthaltenden Verbindungen, in wenig konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, indem sich nach einiger Zeit ein rotbraunes Harz abscheidet. Aus der Lsg. des Ä. in 9 Tln. Eg. u. 1 Tl. konz. H_2SO_4 fällt W. das *Benzhydrolacetat*, $(C_6H_5)_2CH \cdot OCOCH_3$, schneeweiße, prismatische Krystalle, Kp. 290—296°.

II. Benzophenon u. Benzylcyanid. Bearbeitet von Otto Zeitschel. Nach mehrwöchigem Stehen einer Mischung von 50 g Benzylcyanid, 67 g Benzophenon und 20 g Natriumäthylat fällt Essigsäure ein dunkelbraunes Öl, das 4 Tage lang im Wasserdampfstrom erhitzt wurde. Das Destillat enthielt *Benzhydroläther*, $C_{25}H_{22}O$, wahrcheinlich erst sekundär aus Benzhydrol entstanden, und einen Körper, aus Pae. Krystalle, F. 200°, vielleicht *Tetraphenyläthan*. Aus der alkoh. Lsg. des Destillationsrückstandes fällt W. neben harzigen MM. geringe Mengen des *Triphenylakrylsäure-nitrils*, C_9H_5N , gelbe Nadeln, F. 165°. Durch Verseifung der Harzsubstanzen mittels alkoh. Kali u. Ausäthern der Reaktionsprodd. wurden noch N-haltige Körper, F. ca. 220° (*Amid der Triphenylakrylsäure?*), ferner beim Ansäuern der wss. Fl. mit verd. H_2SO_4 anscheinend ein mit dem von HEYL u. MEYER (l. c.) identisches *Verseifungsprodukt* erhalten.

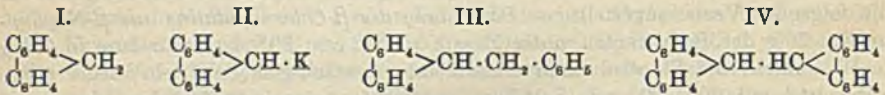
Durch einen besonderen Vers. überzeugte sich noch H. Stobbe, daß reines Benzhydrol bei viertägigem Kochen mit viel W. am Rückflußkühler reichliche Mengen des schwer flüchtigen Benzhydroläthers liefert. Die B. eines Äthers beim Kochen eines Carbinols mit W. ist jedenfalls eine auffallende Rk.; vgl. auch die ähnliche Beobachtung von FRIEDEL u. BALSOHN (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 33, 341), die bei mehrstündigem Kochen von Diphenylbrommethan mit überschüssigem W. ebenfalls neben Benzhydrol den Benzhydroläther erhielten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1963—68. 22/6. [8/5.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.)

ROTH.

K. Scheid, *Einige Abkömmlinge des β -Chlornaphtalins*. Das Chloratom des bei der Nitrierung von α -Chlornaphtalin entstehenden 1,4-Chlornitronaphtalins ist gegen Aminreste leicht austauschbar (DRP. 117006; C. 1901. I. 237); um zu prüfen, ob diese Eigenschaft auch den Nitroderivaten des β -Chlornaphtalins zukommt, wurden die folgenden Verss. angestellt. — *Darstellung des β -Chlornaphtalins aus β -Naphthylamin*. 70 g der Base werden unter Zusatz von 42 ccm 39%iger Salzsäure in 700 g h. W. aufgel.; die Fl. wird dann schnell unter beständigem Schütteln wieder abgekühlt und mit 200—300 ccm Salzsäure vermischt; unter fortwährendem, kräftigem Rühren mit der Turbine wird hierauf — ohne zu kühlen — Nitritlsg. zugetropft, bis die Jodstärkerk. eintritt. Die Temperatur stieg hierbei von 12° auf 25°; die Lsg. wurde von ca. 1 g eines rotbraunen Schlammes abfiltriert und in eine h. Lsg. von 8—10 g Kupferchlorür in Salzsäure allmählich eingetragen. Mit Wasserdampf ließen sich nach beendigter N-Entw. 90—95% der Theorie an fast völlig reinem β -Chlornaphtalin übertreiben. — Nitriert man letzteres mit konz. Salpetersäure in k. Eg., so entsteht als Hauptprod. *2-Chlor-8-nitronaphtalin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}$, F. 110° [nach ARMSTRONG und WYNNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. Ref. 704): 116°]; wird von NH_3 oder Anilin selbst bei 140° nicht verändert. — Nebenprod. ist ein öliges Gemisch von Mono-, Di- und Trinitrochlornaphtalinen, das sich mit alkoh. Ammoniak sofort blutrot färbt; das aus ihm bei 130° erzielte Gemisch von Nitro- β -naphthylaminen giebt mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverb. und wird aus der Lsg. in konz. Schwefelsäure durch W. wieder ausgefällt. In diesen Nitroderivaten wirkt die NH_2 -Gruppe mithin nicht mehr basisch, was sich nur durch die Nachbarstellung einer Nitrogruppe erklärt. — Wird β -Chlornaphtalin mit der doppelten bis dreifachen theoretischen Menge konz. Salpetersäure übergossen, wobei man anfangs kühlt, schließlich aber einige Minuten erwärmt, so entsteht *1,6-Dinitro-2-chlornaphtalin*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}$, das sich auch bildet, wenn man in eine gut gekühlte Lsg. der Chlorverb. in konz. Schwefelsäure Salpetersäure einträgt u. schließlich kurze Zeit erwärmt, oder wenn man in Eg.-Lsg. nitriert und längere Zeit erwärmt. Kurze, hellgelbe Nadeln aus A., F. 174°; zwl. in h. A., etwas leichter in Eg.; gut l. in h. Aceton. Das Cl-Atom ist leicht austauschbar; durch zweistündiges Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 140° erhält man *1,6-Dinitro-2-naphthylamin*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$. Dunkelgelbe Nadeln, F. unscharf 218°; in h. A., Eg., Aceton mit tiefgelber Farbe l.; swl. in sd. W.; giebt keine Acetylverb.; das Sulfat wird von W. zerlegt. — *1,6-Dinitro-2-anilino-naphtalin*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bildet sich durch Eingießen von Anilin in die h. alkoh. Lsg. der Chlorverb.; gelbe Nadeln. — Das 1,6-Dinitro-2-naphthylamin ist schwer diazotierbar; durch Umkochen der Diazoverb. mit A. entsteht das *6-Nitro-1,2-naphthalindiaoxyd*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{N}$, von GÄSS (J. pr. Chem. [2] 43. 33; Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2213); Explosionspunkt 150—157°. — *1,8-Dinitro-2-chlornaphtalin* entsteht dagegen, wenn man β -Chlornaphtalin mit konz. Schwefelsäure verreibt, ohne zu kühlen 2 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure einträgt und 8—10 Stdn. erwärmt; blaßgelbe Nadeln aus Eg., F. 175°. — Giebt mit alkoh. Ammoniak bei 130° *1,8-Dinitro-2-naphthylamin*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$; braune, tafelnähnliche Prismen,

F. 222°; kl. in sd. W.; etwas leichter l. in h. A.; fluoresziert bläulich; das Sulfat wird von W. zerlegt; durch Umkochen der Diazoverb. mit A. entsteht *1,8-Dinitronaphthalin* vom F. 168°. — Neben den Dinitrochlornaphthalinen entsteht als Nebenprod. immer etwas *1,6,8-Trinitro-2-chlornaphthalin*, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}$, das, sehr häufig aus Eg. umkrystallisiert, schliesslich unscharf bei 145° schmilzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1813—18. 22/6. [10/6.] Lab. d. Oberrealschule. Freiburg i. B.) STELZNER.

R. Weissgerber, *Über eine Kaliumverbindung des Fluorens*. Nach J. THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 851; C. 1900. I. 976) u. W. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 771; C. 1900. I. 864) giebt das *Fluoren* (I.) mit Oxalester u. Benzaldehyd leicht Kondensationsprodd.; der hierdurch erbrachte Nachweis der sauren Natur der Methylengruppe dieses KW-stoffes wurde jetzt durch die Darst. der *Kaliumverbindung* (II.) ergänzt. Verschmilzt man Fluoren, bezw. fluorenhaltiges

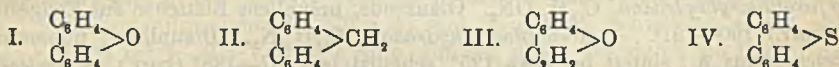


Material mit Kali bei 270—290°, so bildet sich unter Entw. von Wasserdämpfen das Fluorenkalium als gelbbraune, amorphe, spröde M., die aus der Luft begierig W. u. CO₂ anzieht und durch Behandeln mit W. leicht in Kalilauge und reines Fluoren zerlegt wird. (Das sich hierauf gründende Verf. zur Gewinnung von Fluoren aus hochsd. Teerölen ist von der Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie zum Patent angemeldet worden.) Das K-Atom der Verb. II. ist leicht austauschbar; übergießt man grob gepulvertes Fluorenkalium mit der fünffachen Menge Toluol und fügt Benzylchlorid hinzu, so bildet sich in lebhafter Rk. *Biphenylenphenyläthan* (III.); Prismen aus Bzn., F. 149—150°; ll. in Ä., Bzl.; schwerer l. in k. Lg., A., Eg. — In kleiner Menge entsteht gleichzeitig *Dibiphenylenäthan* (IV.); Nadeln aus Toluol, F. 246—247°, das man nach GRAEBE (LIEBIG'S Ann. 290. 238; C. 96. I. 1190) durch Verschm. von Fluoren mit Schwefel bei 230—250° bequem synthetisieren kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1659—61. 22/6. [Februar.] Erkner-Berlin.)

STELZNER.

G. Kraemer u. R. Weissgerber, *Über das Biphenylenoxyd im Steinkohlenteer und das daraus erhaltliche Biphenol*. Die festen Ausscheidungen des hochsd. Teeröles sind, wie bekannt, ein sehr kompliziertes Gemisch der verschiedenartigsten Substanzen, aus welchem nur das ziemlich niedrig sd. Acenaphten relativ leicht abzuscheiden ist. Fluoren und Phenanthren sind aus diesem Gemisch in gröfserer Menge auf direktem Wege nicht rein zu erhalten; bei dem Fluoren führt jedoch der Weg über die K-Verb. (vgl. das voranstehende Referat) zum Ziel. — Bei der Darst. von hochprozentigem Anthracen nach dem DRP. 111 359 (C. 1900. II. 605) finden sich in der Carbazol-kalischmelze beträchtliche Quantitäten von Phenolen; durch fraktioniertes Fällen mit SS. hat SPILKER aus diesem Material bereits eine kristallinische Verb. C₁₂H₁₀O₂ abgetrennt. Letztere fand sich in weit reinerer Form jetzt in der Fluorenkalischmelze vor und liefs sich als *o-o-Biphenol*, HO·C₆H₄·C₆H₄·OH, erkennen. Wasserhaltige Blättchen aus W., die bei 73—75° schm. und im Exsikkator leicht verwittern; derbe Prismen vom F. 109° aus Toluol; K_{P, 68}. 315°; ll. in A., Ä.; wl. in W., k. aromat. KW-stoffen; läfst sich aus der Lsg. in k. Soda durch A. extrahieren, andererseits aber auch der Ä.-Lsg. durch Soda entziehen; FeCl₃ färbt die wss. Lsg. tief dunkel rotviolett; giebt mit Benzoldiazoniumsalzen einen in W. wl., roten Farbstoff, der Wolle gelb färbt; mit Phtalsäureanhydrid + ZnCl₂ entsteht ein Phtalein, das sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe l. — Diacetat, C₁₈H₁₄O₄. Grofse, wasserhelle Krystalle aus Xylol; F. 95°; zwl. in k. A., Ä., Bzl. — Durch Schmelzen mit ZnCl₂ geht das o-o-Biphenol leicht in *Biphenylenoxyd* (I.) über; F. 86—87°; Kp. 275,5 bis

276°. — Die Angabe von HODGKINSON u. MATTHEWS, daß dieses Oxyd beim Verschmelzen von Fluoren mit Kali entsteht, ist irrtümlich; reines Fluoren liefert kein Biphenylenoxyd. Es zeigte sich aber, daß die rohen Fluorenfraktionen der schweren Steinkohlenteeröle das Oxyd in ähnlicher Menge enthalten müssen wie die entsprechenden Fraktionen der leichten Teeröle das analog gebaute Cumaron (III.), denn käufliches Fluoren ergab durch Schmelzen mit Ätzkali bis zu 12% Biphenol. — Eine direkte Abscheidung des Biphenylenoxyds aus dem Teeröl ist bisher nicht gelungen; ebenso wenig war eine Trennung von Fluoren durch Behandlung des Gemisches mit Oxalester in A., wodurch der in Alkali II. Fluorenoxalester entstehen und das Oxyd ungel. zurückbleiben sollte, völlig durchführbar. — Durch 2–2½-stündiges Erhitzen mit AlCl₃ auf 140° wird das Biphenylenoxyd in Phenol übergeführt; durch Verschmelzen mit Alkali bei 280–300° entstehen aus dem Oxyd reichliche Mengen o-o-Biphenol. — Durch Behandeln mit Schwefelsäure ergibt das Biphenylenoxyd eine Sulfosäure, die, wie auch ihr Ba-Salz, sehr schön kristallisiert und recht beständig ist. — Das Rohfluoren enthält etwa 0,3% Schwefel, was auf einen Gehalt an Diphenylensulfid (IV.) zu deuten scheint; letztere Verb. dürfte auch die Ursache der

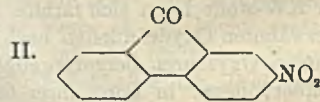
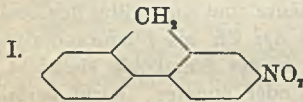


Rotfärbung sein, welche sich beim Auflösen von Rohaphtalin, sowie käuflichem Fluoren und Phenanthren in Schwefelsäure zeigt; die durch die Kalischmelze gereinigten KW-stoffe lösen sich farblos in Schwefelsäure und sind völlig lichtbeständig. — Die erwähnten Oxyde dürften nach der Ansicht der Vff. als Furfuranderivate aus ungesättigten Oxydsäuren hervorgegangen sein und in der Steinkohle vielleicht schon fertiggebildet, bezw. in Form ihrer Carbonsäuren oder anderer, leicht zerfallender Derivate vorkommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1662–67. 22/6. [13/5.*] Erkner-Berlin.)

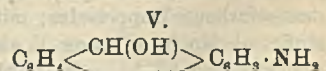
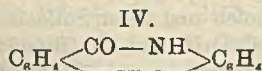
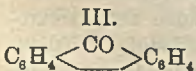
STELZNER.

Otto Diels, Zur Kenntnis des Fluorens (I. Mitteilung). Das technische Fluoren (vgl. die beiden voranstehenden Rff.) läßt sich, im Gegensatz zum Anthracen und Phenanthren, leicht und glatt nitrieren (vgl. STRASSBURGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 107); l. man 30 g des KW-stoffes in 250 ccm Eg., fügt unter Schütteln bei ca. 50° 40 ccm Salpetersäure der D. 1,4 hinzu und erwärmt auf 80–85°, so geseht die Fl. beim Abkühlen zu einem Brei gelblich weißer Nadeln vom F. 153°, die fast völlig reines 2-Nitrofluoren (I) sind. Die Reduktion zum 2-Aminofluoren, C₁₂H₉·NH₂, vollzieht sich am besten in verd. A. mit Zinkstaub in Ggw. von Chlorcalcium; kompakte, büschelförmig verwachsene Nadeln aus verd. A.; F. (korr.) 130° — Chlorhydrat, glänzende unregelmäßige Blättchen aus W. + Salzsäure; die salzsaure Lsg. färbt den Fichtenspan intensiv feuerrot. — Sulfat, wl., flimmernde, gezackte Blättchen. — 2-Diazofluorencchlorid, C₁₂H₉·N(iN)·Cl, bildet sich durch Zufügen von Na-Nitrit zu einer 40° warmen Suspension von salzsaurem Aminofluoren in verd. Salzsäure; tiefgelbe Nadeln mit 2H₂O aus W.; färbt sich bei ca. 116° bräunlich und zers. sich unter Aufschäumen bei 119–120° (korr.); l. in 40 Teilen W. von 18°; ll. in h. W., A.; unl. in Ä.; mit HgCl₂, H₂PtCl₆ und K₂Cr₂O₇ entstehen swl. gelblichweiß, bezw. orangefarbene Doppelsalze; mit Phenolen und deren Sulfosäuren bilden sich Azofarbstoffe. — Noch schwerer l. als das Chlorid sind das Bromid und Jodid; weißliche verfilzte Nadeln, bezw. gelbe M. — Erwärmt man 1 Tl. des Diazochlorids mit 60 bis 70 Tln. W., bis die N-Entw. aufhört, so scheidet sich in sehr schwankender Ausbeute das 2-Oxyfluoren, C₁₂H₉·OH, als bräunliche Krystallmasse ab. Flimmernde Blättchen aus W.; büschelförmig verwachsene Nadeln aus Chlf. oder 50%iger Essigsäure; F. (korr.) 171°; fast unl. in k. W., Lg.; sl. in Ä., A., Aceton, h. Chlf., Eg.; aus der wss. Lsg. wird das K-Salz durch starke Kalilauge in Nadelchen gefällt. — 2-Fluoryl-

hydraxin, $C_{18}H_9 \cdot NH \cdot NH_2$, läßt sich wie folgt mit fast quantitativer Ausbeute gewinnen: 12 g Diazofluorchlorid werden in 500 g W. gel. und 36 g einer 40%igen, mit 33%iger Natronlauge neutralisierten Bisulfitlg. hinzugeben. Die zuerst rotbraune, dann gelbe Fl. wird mit 500 ccm W. verd., zum Sieden erhitzt, mit 40 g Zinkstaub und 100 ccm 50%iger Essigsäure versetzt, sobald sie farblos geworden ist, filtriert u. das Filtrat noch h. mit $\frac{1}{8}$ Vol. rauchender Salzsäure vermischt. Hierbei scheidet sich das Chlorhydrat des Hydrazins in gelblich-weißen, krystallinischen Flocken ab; die wss. Lsg. des Salzes giebt auf Ammoniakzusatz die freie Base, die man unter möglichstem Luftabschluß abfiltriert und im Vakuum rasch trocknet. Glänzende, häufig büschelförmig angeordnete Blättchen aus A.; vierseitige rhombische Tafeln aus Chlf.; sintert bei 165° , schm. bei $170-171^\circ$ (korr.); unl. in k. W., wl. in Ä. — Die aus der essigsäuren Lsg. des Hydrazins durch Mineralsäuren fällbaren Salze sind in W. swl. — Chlorhydrat. Unregelmäßige Blättchen. — Sulfat. Büschelförmig verwachsene Blättchen. — In 50%iger Essigsäure giebt das Hydrazin mit Ketoverbb. gut krystallisierende Hydrazone: *Benzaldehydfuorylhydraxon*, $C_{20}H_{18}N_2$. Gelbliche, glänzende Blättchen aus Essigester; sintert bei 182° , schm. unscharf um 188° . — *Furfurofluorylhydraxon*, $C_{16}H_{14}ON_2$. Glänzende, bräunliche Blättchen aus Essigester; F. (korr.) $190-191^\circ$. — *Acetonfluorylhydraxon*, $C_{16}H_{16}N_2$. Bräunliche, flimmernde Täfelchen aus A.; sintert bei etwa 125° , schmilzt bei $137-138^\circ$ (korr.) — *Acetessigesterfluorylhydraxon*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Stark glänzende, gelbliche Nadeln aus A.; F. (korr.) 124° . — Das bisher nur durch Nitrieren des Diphenylenketons (III.) in keines-



wegs glatter Rk. erhaltene *2-Nitrofluorenon* (II.) läßt sich mit quantitativer Ausbeute durch 1-stündiges Kochen von 30 g 2-Nitrofluoren mit 102 g Na-Dichromat in 300 ccm Eg. gewinnen; glänzende, schwefelgelbe Krystalle; F. (korr.) $222-223^\circ$. — Die Reduktion führt je nach dem angewandten Mittel zu verschiedenen Prodd. Suspendiert man 10 g des Nitroketons in 600 ccm absolutem A., giebt 70 ccm konz. wss. Ammoniak hinzu und leitet $1\frac{1}{4}$ Stunde in die schwach sd. Fl. H_2S ein, so entsteht eine tiefrote Fl., die nach starkem Einengen auf Zusatz von viel W. ein Gemisch von *2-Aminofluorenon*, $C_{18}H_7O \cdot NH_2$, mit Schwefel als schmutzig violetten Krystallbrei abscheidet. Stark glänzende, tief violettrote, dicke Prismen aus A.; sintert bei 156° , schm. bei 163° (korr.) zu einer tiefroten Fl.; fast unl. in W.; swl. in PAe.; zll. in h. A., Ä., Aceton, Chlf., Eg. — Die Salze sind, im Gegensatz zur freien Base, nur hellgelb gefärbt; sie werden von W. zerlegt. — Chlorhydrat, $C_{18}H_9ON \cdot HCl$. Sternförmig gruppierte, stark glänzende Prismen; die salzsaure Lsg. färbt einen Fichtenspan intensiv feuerrot. — *Phenylhydraxon des 2-Aminofluorenon*s, $C_{19}H_{15}N_3$, in alkoh. essigsaurer Lsg. dargestellt; goldgelbe, wawellitartige Krystalldrusen aus A.; sintert bei 138° , schm. nicht sehr scharf bei 148° (korr.). — Während die Kalischmelze des 4-Aminofluorenon nach GRAEBE (LIEBIG's Ann. 284. 312) Phenanthridon (IV.) ergibt, erhält man durch 20—25 Minuten langes Erhitzen von 3 g 2-Amino-



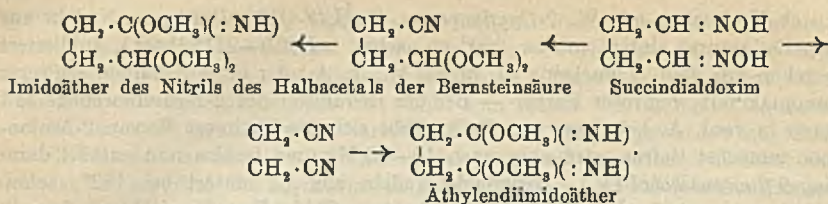
fluorenon mit 9 g Ätzkali und einigen Tropfen W. auf 260° eine *4-Aminobiphenyl-2-(oder -2')-carbonsäure*, $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot COOH$, bezw. $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, spindelförmige Blättchen aus A., F. um 215° ; wl. in h. W. — Das durch Diazotieren der Aminoverb. leicht erhältliche *2-Diazofluorenonchlorid*, $C_{18}H_7O \cdot N(N) \cdot Cl$, bildet recht beständige, goldglänzende Nadelchen, die sich bei 128° zers.; zwl. in k. W. —

Gab durch Verkochen mit W. 2-Oxyfluoren, $C_{18}H_7O \cdot OH$; alizarinrote Nadeln aus 50%iger Essigsäure; sintert von ca. 200° ab, schm. bei 210—211° (korr.), sublimiert jedoch schon vor dem Schmelzen; wl. in sd. W., k. A., Ä.; ll. in Alkalien, schwerer in Ammoniak mit weinroter Farbe. — Bei der Reduktion des 2-Nitrofluorens mit Zinkstaub in verd. A. bei Ggw. von $CaCl_2$, färbt sich die Fl. unter B. von 2-Amino-fluoren zunächst tiefrot, wird aber nach 15—20 Minuten farblos und enthält dann 2-Amino-9-fluorenalkohol (V.). Irisierende Nadeln aus A.; sintert bei 192°, schm. bei 200° (korr.); swl. in Ä.; zll. in h. A., Aceton, Chlf., Eg.; die tiefblaue Lsg. in konz. Schwefelsäure wird von wenig W. grün gefärbt, bei Zusatz von viel W. tritt Entfärbung und B. eines weißen amorphen Prod. (Diaminofluorenäther?) ein. — Chlorhydrat. Dicke, zu Büscheln verwachsene Prismen; wl. in Salzsäure. — Nitrat. Sternförmig gruppierte Prismen; wl. in k. verd. Salpetersäure. — Sulfat. Prismen; zll. in h. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1758—68. 22/6. [4/6]. I. Berliner Univ.-Lab.)
STELZNER.

Joh. Möller, *Über die elektrolytische Reduktion des o-Nitroanthrachinons zu o-Amidoanthrachinon*. Die Reduktion erfolgte in einer in der Wärme dargestellten Lsg. von 1 g o-Nitroanthrachinon in 270 g A. und 30 g konz. Schwefelsäure mit einer Platinkathode bei 3,—3,5 Volt u. 1 Amp. auf den qdm. Die durch ein Diaphragma getrennte Anodenfl. war 10%ige Schwefelsäure, die Anode Platin, die Temperatur 50°. Es wurde o-Amidoanthrachinon in 70% der theoretischen Ausbeute erhalten. Daneben entsteht ein Farbstoff, der noch nicht isoliert ist. (Z. f. Elektrochemie 7. 741—43. Braunschweig. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.)
BODLÄNDER.

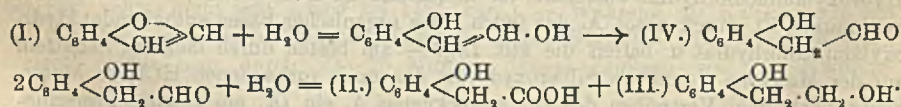
W. A. H. Naylor u. C. S. Dyer, *Oroxylin*. Vff. beschreiben die Isolierung und Reinigung des aus Oroxylum Indicum gewonnenen *Oroxylin*s, einer gelben, kristallinischen Substanz. Bei der Einw. kaustischen Alkalis entsteht als Hauptzersetzungsprod. Benzoësäure, nur bei Anwendung einer verd. Lsg. in der Kälte ist das erste Prod. Benzaldehyd. Brom wirkt ein unter B. eines Dibromderivats, Nadeln vom F. 175°, bei der Acetylierung entsteht ein Triacetylderivat, farblose Nadeln vom F. 150°. Vff. folgern aus ihren Unterss., daß Oroxylin drei Hydroxylgruppen und einen lose gebundenen Benzolkern besitzt, und daß ihm die Zus. $C_{18}H_{14}O_6$ zukommt. (Proceedings Chem. Soc. 17. 148. 17/6. [15/6.])
FAHRENHORST.

C. Harries, *Die Überführung von Pyrrol in Succindialdehydtetramethylacetal*. Aus Furan das Tetramethylacetal des Succindialdehyds in der früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 37; C. 98. I. 448) angegebenen Weise zu gewinnen, bietet größere Schwierigkeiten. Besser gelingt seine Darst. auf folgendem Wege: Läßt man das von CIAMICIAN u. DENNSTEDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 534) und ZANETTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1969; 23. 1788) aus Pyrrol bereitete *Succindialdoxim* in ziemlich verd. methylalkoh. Lsg., die ungefähr so viel HCl-Gas enthält, wie zur B. von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat ausreicht, im Eisschrank 16 Stdn. stehen, so fällt aus der hellbraunen Fl. durch absol. Ä. das (auch Salze organischer Basen enthaltende) Hydroxylaminchlorhydrat u. befreit die äth. Lsg. — am besten durch längeres Schütteln auf der Maschine — mittels Silberoxyd von der noch vorhandenen HCl, so hinterbleibt nach dem Vertreiben des gut getrockneten Ä. ein Öl, ein Gemisch verschiedener Körper. In diesem wurde durch wiederholte fraktionierte Dest. ein *Imidoäther des Nitrils des Halbacetals der Bernsteinsäure* nachgewiesen, ferner sind darin enthalten *Äthylendinitril*, resp. *Äthylendiimidoäther* von PINNER, deren B. aus dem Succindialdoxim sich erklären läßt gemäß dem Schema:



Es gelang aber auch, beim Sättigen des in absolut wasserfreiem Ä. gel. Öles mit HCl-Gas, wodurch die basischen Anteile als krystallinische Chlorhydrate abgeschieden wurden, beim Verjagen des Ä. ein wasserfarbenes, beständiges Öl von paraldehyd-artigem Geruch, Kp. 182—185°, Kp₁₄. 82—84°, leicht flüchtig mit W., A.- u. Ätherdämpfen, zu erhalten, das Vf. als *Succintetramethylacetal*, C₈H₄[CH(OCH₃)₂]₂, anspricht. Durch Erwärmen mit 6 Tln. 2%ig. HCl auf 80°, dann Neutralisieren mit NaHCO₃, Abscheiden des Aldehyds durch Calciumchlorid und Ausäthern erhält man daraus den freien *Succindialdehyd*, farbloses Öl von heftig stechendem, önantholartigem Geruch, Kp₁₄. ca. 62—65°. Es reduziert stark FEHLING'sche Lsg. in der Kälte, giebt beim Erwärmen mit NH₃ und Essigsäure leicht die bekannte Pyrrolrk. und bildet beim Versetzen seiner wss. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda das CIAMICIAN'sche Dialdoxim, F. 173°. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1900. II. 1. Hälfte. 87—89. Aachen. [18/9.* 1900.]) ROTM.

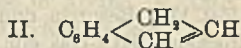
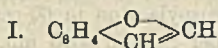
R. Stoermer u. B. Kahlert, *Über die Aufspaltung des Cumarons zum o-Oxyphenyläthylalkohol und die Synthese des Hydrocumarons*. Nach C. HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 37; C. 98. I. 448) wird von methylalkoh. Salzsäure das Sylvan (α -Methylfurfuran) zum Lävulinaldehyd, das Furfuran zum Tetramethylacetal des Succindialdehyds aufgespalten. Beim *Cumaron* (I.) führt diese Rk. nur zu harzigen Prodd., dagegen ist diese Substanz gegen Alkalien nicht so beständig wie KRÄMER u. SPILKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 78) geglaubt haben. Erhitzt man 5 g Cumaron mit 10 g Kali und 20 g A. 24 Stdn. auf ca. 200°, so bildet sich eine grün fluoreszierende, eigentümlich riechende Fl., die nach dem Verd. mit W. an Ä., neben unverändertem Cumaron, einen stark riechenden Körper (wohl einen Phenoläther) und kleine Mengen eines ungesättigten KW-stoffes (?) vom Kp₂₀. 125—128° abgiebt. Säuert man die von diesen Prodd. befreite alkal. Fl. an und äthert aus, so erhält man, neben *o-Oxyphenyllessigsäure* (II.), ein phenolähnlich riechendes, sich mit FeCl₃ blau färbendes Öl. Die Fraktion vom Kp₂₅. 185—200° desselben besteht aus *o-Oxyphenyläthylalkohol* (III.), während die niedriger sd. Anteile *o-Oxystyrol*, HO·C₆H₄·CH : CH₂, oder *o-Oxyphenylacetylen*, HO·C₆H₄·C : CH, zu enthalten scheinen. Die Aufspaltung des Cumarons durch alkoh. Kali dürfte demnach primär zum *o-Oxyphenylacetaldehyd* (IV.) führen, welcher dann weiterhin gleichzeitig zum A. reduziert und zur Säure oxydiert wird:



o-Oxyphenyläthylalkohol. Dickes Öl; Kp₁₃. 168—169°; Kp₁₆. 177—178°; D¹⁸. 1,1531; n_D¹⁸ = 1,5575; kl. in k. W.; das Na-Salz ist in W. wl., in Natronlauge kl.; färbt sich mit FeCl₃ und anderen Oxydationsmitteln schön blau. — Urethan, C₁₅H₁₆O₆N, aus 1,4 g des Phenolalkohols u. 1,2 g Phenylcyanat durch fünfständiges Erhitzen auf 100° erhalten, glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 116—117°. — Durch Erhöhen der Phenylcyanatmenge bildet sich das Doppelurethan C₆H₅·NH·CO·O·C₆H₄·CH₂·CH₂·O·CO·NH·C₆H₅; filzige, glänzende Nadeln aus verd. A. oder Essig-

säure; F. 130°. — Leitet man in eine mit ZnCl₂ versetzte alkoh. Lag. des o-Oxyphenyläthylalkohols HBr ein, so entsteht das o-Oxyphenyläthylbromid, HO·C₆H₄·CH₂·CH₂·Br, als ein auch im Vakuum nicht unzers. destillierbares Öl. Durch gelindes Erwärmen mit W. geht das Bromid in *Hydrocumaron*, C₆H₄· $\left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ CH₂, (ALEXANDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2409; C. 92. II. 363) über. — o-Äthoxyphenyläthylalkohol, C₂H₅O·C₆H₄·CH₂·CH₂·OH, wird durch vierstündiges Kochen des A. (III.) mit Jodäthyl in Na-Äthylatlg. gewonnen; lauchartig riechendes Öl; Kp₁₄. 136—137°. — Urethan, C₂H₅O·C₆H₄·CH₂·CH₂·O·CO·NH·C₆H₅. Glänzende Schuppen aus verd. Essigsäure oder Methylalkohol; F. 66°; giebt bei der Oxydation mit KMnO₄ in alkal. Fl. kleine Mengen Äthylsalicylsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1806—11. 22/6. [Mai.] Chem. Inst. Rostock.) STELZNER.

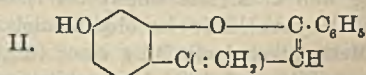
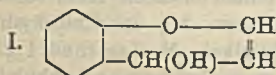
G. Krämer und A. Spilker, *Unlösliches Cumaron- und Indenharz*. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf *Cumaron* (I.) entsteht unter anderem ein unl. und unschm. Körper, der anfangs (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 81), obwohl es nicht gelang, ihn schwefelfrei und in analysierbarer Form zu erhalten, als ein *polymeres Cumaron* aufgefasst wurde. Diese Ansicht wurde später (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2258; C. 1900. II. 863) durch das Ergebnis einer Analyse bestätigt, welche auf die Formel (C₈H₆O)_x stimmende Werte ergab. — Wie sich jetzt jedoch herausgestellt



hat, lief bei der betreffenden Analyse eine Materialverwechslung unter: an Stelle des unl. wurde ein l. Cumaronharz analysiert. — Kontrollvers. haben nunmehr ergeben, dafs das unl., mit W., A., Ä., Bzl. gut ausgewaschene Harz stets einen erheblichen Schwefelgehalt (gef. 8,5—9,94% S) aufweist und demnach, der Ansicht STÖRMER's (LIEBIG's Ann. 312. 269; C. 1900. II. 1071) entsprechend, eine komplizierte Schwefelverb. des Cumarons darstellt (vielleicht das Cumaronsulfon, C₈H₆O·SO₂·C₆H₅O, welches in reiner Form 10,72% S enthalten würde). Bei der trockenen Dest. zers. sich das unl. Cumaronharz unter Entw. von SO₂, H₂S, S und brennbaren Gasen; hierbei geht, neben W., ein öliges Prod. über, und es hinterbleibt ein bedeutender, fast ganz aus Coke bestehender Rückstand. Die Unters. des Destillats aus dem unl. Harz ergab qualitativ etwa die gleichen Prodd. (Cumaron, Phenol, anscheinend auch Äthylphenol, o-Kresol und Äthylbenzol), wie sie aus dem l. Harz gewonnen werden. — Ein reines *Inden* (II.) giebt bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure kein unl. Harz; das früher beschriebene S-haltige Prod. dürfte mit dem obigen unl. Cumaronharz identisch gewesen sein; seine Entstehung wäre dann lediglich den Verunreinigungen des Indens (Cumaron und besonders Methylcumaron) zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1887—89. 22/6. [12/6.] Erkner-Berlin.)

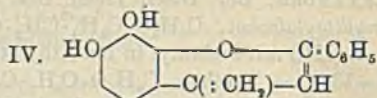
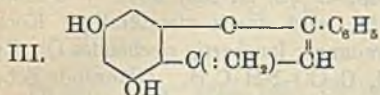
STELZNER.

Carl Bülow u. Hermann Wagner, *Über Derivate des 1,4-Benzopyranols, der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen*. II. Die Vff. haben in der ersten Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1189; C. 1901. I. 1326) Kondensationsprodd. aus mehrwertigen Phenolen (Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol) u. Acetylaceton beschrieben, welche Anhydroderivate des hypothetischen 1,4-Benzopyranols (Formel I.)



darstellen. Neuerdings haben die Vff. mit Benzoylaceton die entsprechenden Kondensationsprodd. dargestellt. Bei der Aufspaltung durch Alkalien liefern diese Verb. einerseits Acetophenon u. andererseits Resacetophenon, Phloracetophenon oder Gall-

acetophenon, je nachdem Resorcin, Phloroglucin oder Pyrogallol zur Kondensation verwandt worden war. Den Verbindungen kommen daher die Konstitutionsformeln II., III. und IV. zu, und es ergibt sich, daß bei Vereinigung des Benzoylacetons mit geeigneten Phenolen zu Benzopyranolderivaten der Phenylrest regelmäßig in o-Stellung zum Ringsauerstoff, die Methylgruppe aber zu ihm in p-Stellung tritt.



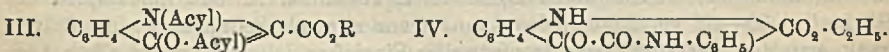
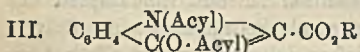
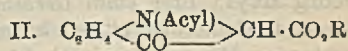
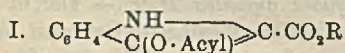
Die Kondensationsprod. besitzen, wie die früher beschriebenen, Farbstoffcharakter und bilden mit Halogenwasserstoff salzartige Verbb., die in verd. Lsg. dissociieren; etwas beständiger sind die Pikrinsäureverbb. Das Acetylderivat des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-1,4-benzopyranols existiert in zwei physikalisch verschiedenen Modifikationen, einer weißen, amorphen, II. und einer braunroten, krystallinischen, schwer l. Form. Ähnliche dimorphe Erscheinungen zeigt auch das Methylierungsprod.; durch Methylierung mittels Dimethylsulfats in alkal. Lsg. entsteht ein amorphes, farbloses Prod.; dagegen erzeugt Jodmethyl eine grünlänzende, schwerl., krystallinische Verb.

Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-1,4-benzopyranolchlorhydrat, $C_{16}H_{12}O_2 \cdot HCl + H_2O$. B. Man löst 11 g Resorcin und 16,2 g Benzoylacetone in 60 ccm Eg. u. leitet unter Kühlung trockenes HCl-Gas ein. Nach einer Stunde wird mit W. verd., das ausgeschiedene Chlorhydrat abgesaugt u. aus 150—200 ccm angesäuertem, 40%igem A. umkrystallisiert; bei raschem Abkühlen krystallisiert das Salz mit 1 Mol. Krystallwasser in gelben Nadeln. Es wird durch W. teilweise dissociert; in angesäuertem A. löst es sich leicht, ist sonst aber wl. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelblich und zeigt blaugrüne Fluoreszenz. Aus der angesäuerten alkoholisch-wss. Lsg. fällt Natriumacetat die Base $C_{16}H_{12}O_2$ in roten, amorphen Flocken. Pikrinsäureadditionsprod., $C_{16}H_{12}O_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$; prismatische Krystalle, wl. in A. — *Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-acetoxy-1,4-benzopyranol*, $C_{18}H_{14}O_3$. a. Die weiße amorphe Modifikation entsteht, wenn man das Chlorhydrat unterhalb 30° in überschüssiger Kalilauge löst und unter Schütteln tropfenweise Essigsäureanhydrid hinzufügt. Die Verb. sintert bei 155—160° zu einer braunen Masse; sie ist II. in organischen Mitteln außer Lg. Beim Kochen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid geht sie in die krystallinische Modifikation über. — b. Die krystallinische Modifikation entsteht beim Kochen von 2 g Chlorhydrat mit einer Mischung von 2 g wasserfreiem Natriumacetat, 3 g Essigsäureanhydrid u. 10 g Eg. Die Verb. krystallisiert aus Nitrobenz. in Blättchen, die im gebrochenen Lichte eine braune Farbe, im reflektierten einen dunkelgrünen, metallischen Schimmer haben. Sie sintert erst über 300°, ist in den meisten Lösungsmitteln unl., wird aber von siedendem Anilin, Nitrobenzol u. Pyridin aufgenommen. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure zeigt gelbgrüne Fluoreszenz. — *Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-methoxy-1,4-benzopyranol*, $C_{17}H_{14}O_3$. a. Amorphe Modifikation. B. Man löst das Chlorhydrat der Farbstoffbase in angesäuertem W., kühlt ab, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und fügt unterhalb 30° Dimethylsulfat hinzu. Die Verb. wird aus Aceton durch A. in weißen Flocken gefällt. Sie ist II. in organ. Mitteln außer Lg. und k. A.; sie sintert bei 120—125° zu einem braunen Harz zusammen. — b. Die krystallinische Modifikation entsteht, wenn 2 g des Chlorhydrats in 20 ccm Methylalkohol mit 3,1 g einer 10%igen methylalkoh. Na-Lsg. und 1 g CH_3J im Rohr 6 Stdn. auf 100—110° erhitzt werden. Lange Nadeln aus Methylalkohol, die im durchfallenden Lichte braune Farbe, im reflektierten dunkelgrünen Metallglanz zeigen. L. in siedendem Anilin, Nitrobenzol, Pyridin, sonst wl. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure zeigt gelbgrüne Fluoreszenz. Die Verb. sintert bei 260—261°.

— 2-Phenyl-4-methyl-7-oxybenzopyran, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CH} \end{array} \right.$. B. Durch Reduktion des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-1,4-benzopyranolchlorhydrats mit Zink u. Salzsäure. Gelblichweißes, amorphes Pulver, in trockenem Zustande beständig, in feuchtem Zustande leicht oxydierbar. Sintert bei 155—160°. Unl. in Lg., sonst ll. In Ätzalkalien farblos l. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist farblos, zeigt aber grüngelbe Fluoreszenz. Das *Acetylderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$, ist amorph, sintert bei 115 bis 120° und ist in organ. Mitteln ll. — *Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5,7-dioxy-1,4-benzopyranolchlorhydrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. B. Aus Phloroglucin u. Benzoylacetone in Eg.-Lsg. durch HCl-Gas. Orangerote Nadeln, die sich zwischen 200 und 250° schwärzen. Wl. in angesäuertem A., sonst unl. in organ. Mitteln. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert nicht. Die *Base* $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$, aus dem Chlorhydrat mittels Kaliumacetats erhalten, bildet ein rotbraunes, amorphes Pulver; wl. in Ä., unl. in Lg.; sonst ll. *Pikrinsäureverbindung*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$; orangerote Nadeln. — *Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7,8-dioxy-1,4-benzopyranolchlorhydrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$. B. Aus Pyrogallol u. Benzoylacetone in Eg.-Lsg. durch HCl. Rotbraunes Krystallpulver, aus rhombischen Täfelchen bestehend. Wl. in angesäuertem W. und A., sonst unl. in organ. Mitteln. Reines W. bewirkt Dissociation. Konz. Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe ohne Fluoreszenz. Die *Base* $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$ bildet ein schwarzes, krystallinisches Pulver, welches mit violetter Farbe in Aceton, A., Chlf., Nitrobenzol u. Pyridin, mit bordeauxroter in Eg. l. ist. Pikrinsäureverb., $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$; dunkelviolette, hexagonale Tafeln. Das *Acetylderivat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$, aus dem Chlorhydrat durch Kochen mit Eg., Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat dargestellt, krystallisiert aus Nitrobenzol in rotbraunen, rechteckigen Blättchen mit grünem Metallglanz, l. in Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, sonst swl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1782—1804. 22/6. [1/6.] Tübingen. Univ.-Lab.)

PRAGER.

D. Vorländer u. B. Drescher, *Acylderivate der Indoxylsäure und des Indoxyls*. Durch Schütteln der alkal. Lsg. oder durch Erhitzen der trockenen Indoxylsäureester mit Essigsäureanhydrid entstehen *Monoacetylindoxylsäureester*, welche entweder nach Formel I. oder nach Formel II. konstituiert sind. Der *Methylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, schm. bei 143—144°, der *Äthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, bei 136°. Durch Kochen dieser Ester mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat bilden sich die *Diacetylverbindungen* (Formel III.), welche bei 83—84°, bezw. 82° schm. — *Monobenzoylindoxylsäuremethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, krystallisiert aus Methylalkohol in Nadeln vom F. 160°, der entsprechende *Äthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, schm. bei 163°. — Beim Erwärmen von Indoxylsäureäthylester mit Phenylcyanat entsteht die bei 187—189° schm. *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, welche beim Kochen mit A. Indoxylsäureester zurückbildet und daher wahrscheinlich nach Formel IV. konstituiert ist.



Die Monoacylderivate der Indoxylsäure enthalten die Acylgruppe wahrscheinlich an Stickstoff gebunden; man erhält dieselben Acylverb. gleichviel ob die Acylierung in Ggw. oder Abwesenheit von Alkalien ausgeführt wird. *Monoacetylindoxylsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, schm. gegen 175° unter Zers.; die alkob. Lsg. wird durch FeCl_3 dunkelrot gefärbt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid spaltet sich CO_2 ab unter B. von Diacetylindoxyl. *Monopropionylindoxylsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, schm. bei 163°, *Monobenzoylindoxylsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, bei 196°.

Das Indoxyl liefert je nach der Art der Acylierung zwei verschiedene Mono-

Chlf. — Der Sequoiagerbstoff giebt mit Ca-, Mg-, Ba-, Cu-, und Pb-Salzen salzartige Ndd. Beim Erhitzen desselben auf ca. 200° (in Glycerinlg.) entsteht Pyrogallol, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 hauptsächlich *Phlobaphen*, (braunes in W., Ä., Chlf. unl., in A. und Alkalien rotbraun l. Pulver) neben Gallussäure und Zucker. Die Lsg. des Gerbstoffs in verd. Kalilauge giebt mit HCl anhydridartige braune Ndd. — *Tannofornverb.* des Gerbstoffs, $(C_{21}H_{19}O_{10})_2CH_2$, scheidet sich aus konz. Lsg. mit 40%ig. Formaldehyd gallertartig, aus verd. Lsg. auf Zusatz von HCl in fleischfarbenen Flocken ab; in fast allen Lösungsmitteln unl. — (Pharm. Centr.-H. 42. 379—90. 20/6. [30/5.] Darmstadt. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) v. SODEN.

G. André, *Über die Anfänge der Keimung und die Aufnahme des Schwefels und Phosphors während dieser Periode.* Sobald beim Keimen eines Samens die organische Substanz desselben abnimmt, entzieht der Samen dem Boden Mineralstoffe. Man wird also nur dann genau die Schwankungen der organischen Substanz während des Keimprozesses verfolgen können, wenn man das Gewicht der Asche von dem Gesamtgewicht der Trockensubstanz abzieht. Der Keimprozess ist beendet, wenn das Minimum des Trockengewichtes der organischen Substanz erreicht ist. In diesem Augenblick ist das Gewicht der Asche der Samen (spanische Bohnen) auf das 1,6fache gestiegen. Die Menge der organischen Substanz nimmt jetzt wieder rasch zu, ebenso steigt der Gehalt an Mineralstoffen bedeutend. Der Gesamtschwefel nimmt von Beginn der Keimperiode an stetig zu, er ist in dem Augenblick, wo die Pflanze das ursprüngliche Samengewicht wieder erhalten hat, auf das 2 $\frac{1}{2}$ fache gestiegen. Der P in Form von Phosphat nimmt gleichfalls während der Keimperiode zu, der Gesamtposphor dagegen erst dann, wenn auch der N-Gehalt wächst. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1577—79. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

Adolf Mayer, *Bedingungen des Entstehens der Eiweißstoffe in der Pflanze.* Vf. beleuchtet den physiologisch-ökonomischen Wert der Eiweißstoffe, sowie die bei dem Problem der Eiweißgenese auftretenden Fragen und berichtet über Verss., welche die durch Düngung zu ermöglichende Steigerung der Eiweißsynthese bei einigen gewöhnlichen Ackerbaugewächsen verdeutlichen sollten. In früheren Verss. war bei jungem Roggen durch starke Salpeterdüngung eine starke Steigerung der Roheiweißes beobachtet worden. Die Ergebnisse der neueren mit Roggen, Erbsen und Hafer angestellten Verss., bei denen neben reichlicher mineralischer Düngung allmählich bis zu sehr starken Gaben gesteigerte N-Düngung (Ammoniumnitrat, bezw. Chilesalpeter) angewendet wurde, zeigten bei intensiver N-Düngung starke Steigerung des Roheiweißes, schwache Steigerung des Reineiweißes und Anhäufung von unverarbeitetem Stickstoff und führen Vf. zu der Folgerung, daß die Eiweißzeugung durch N-Düngung nicht über eine gewisse naheliegende Grenze gesteigert werden kann. Nahe bei dieser Grenze werden die N-haltigen Düngemittel nicht mehr genügend assimiliert, und außerdem ist die Werterhöhung des Düngestickstoffs bei der „Eiweißwerdung“ keineswegs eine sehr hohe. Vf. sieht die Lösung der N-Frage daher eher in der Verbilligung des Düngestickstoffs, die einerseits in billigen Fabrikationsweisen von N-Verb. aus freiem Stickstoff, andererseits in Gewächsen gesucht werden muß, die diese Synthese intensiv besorgen und gleichzeitig Futtergewächse sind. (Landw. Ver.-Stat. 55. 453—61. [Jan. 1901.] Wageningen. Reichs-Vers.-Stat.) MACH.

Maurice Nicloux, *Über die Gegenwart von Kohlenoxyd in Blut von Neugeborenen.* Vf. fand im Blute Neugeborener pro 100 ccm Blut 0,11 ccm CO (Mittel von 10 Bestimmungen). Diese Thatsache bestätigt nicht allein die früheren Beobachtungen des Vf.'s bezüglich des V. von CO im Blut, sondern bringt auch die endgültige Ent-

scheidung der Frage, ob dieses CO des Blutes aus der Luft stamme, oder ob es als ein n. Prod. des Organismus zu betrachten sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1501—4. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

Stassano u. P. Bourcet, *Über die Gegenwart und Ablagerung des Jods in den Leukocyten, des normalen Blutes*. Vf. vermochten experimentell nachzuweisen, daß das Jod des Blutes ausschließlich in den Leukocyten enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1587—89. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. J. Bing u. V. Ellermann, *Zur Mikrochemie der Markscheiden*. In frischen Nervenfasern färbt Methylenblau bekanntlich die Markscheiden nicht, nur die Axencylinder; nach Behandlung mit Fixierungsmitteln färben sich aber auch die Markscheiden. Diese Färbung beruht nach den Vf. auf der Anwesenheit eines durch A. und w. Aceton extrahierbaren Stoffes. Derselbe könnte vielleicht Lecithin sein, da letzteres mit Methylenblau eine Verb. zu geben scheint. Hiergegen spricht indessen, daß der färbbare Stoff durch Ä. nicht extrahiert werden kann, sowie noch mancher andere Umstand. Sichere Aufschlüsse über die Natur des färbbaren Stoffes konnten nicht erhalten werden. (Arch. f. Anat. Physiol. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1901. 256—60. 13/6. Kopenhagen. Physiol. Lab. der Hochschule f. Veterinärwesen und Landwirtschaft.) BURIAN.

Otto Neubauer, *Über Glucuronsäurepaarung bei Stoffen der Fettreihe*. Außer zahlreichen aromatischen Verbindungen werden bekanntlich auch die tertiären Alkohole der Fettreihe (THIERFELDER und MERING, Ztschr. physiol. Ch. 9. 511) im Organismus des Kaninchens (nicht aber des Hundes) mit Glucuronsäure gepaart. Vf. untersuchte nun noch einige andere Gruppen von aliphatischen Verbb. in dieser Richtung. Vorhandensein von gepaarten Glucuronsäuren im Harn wurde stets dann angenommen, wenn der letztere Linksdrehung zeigte, die nach dem Kochen mit verd. H_2SO_4 im Einschmelzrohr in Rechtsdrehung überging oder beträchtlich abnahm, und wenn die linksdrehende Substanz durch basisches Bleiacetat ($+NH_3$) fällbar war; wenn ferner der Harn vor der Spaltung FEHLING's Lsg. nicht reduzierte und keine TOLLENS'sche Orcink. gab, dagegen beide Rkk. nach der Spaltung mit H_2SO_4 lieferte. Mittels dieses Verf. wurde nachgewiesen, daß die sekundären Alkohole der Fettreihe und in geringerem Umfang auch die primären aliphatischen Alkohole (außer dem Methylalkohol und den hochmolekularen Alkoholen) im Tierkörper Glucuronsäurepaarung eingehen. Auch bei einzelnen mehratomigen Alkoholen (z. B. α -Propylen-glykol) findet eine solche statt, bei anderen dagegen (Glycerin) wieder nicht. Sämtliche aliphatische Ketone, sowie das Acetophenon, erfahren im Tierkörper eine partielle Paarung mit Glucuronsäure nach vorausgehender Reduktion zu den entsprechenden sekundären Alkoholen. Das Statthaben dieser Reduktion ergibt sich aus Folgendem: Spaltet man die nach Ketondarreichung ausgeschiedenen gepaarten Glucuronsäuren durch Kochen des Harnes mit verd. H_2SO_4 , so giebt das Destillat nicht direkt, sondern erst nach Oxydation mit H_2SO_4 und Kaliumdichromat Ketonrkk. Bei den Aldehyden lieferten die Verss. zweifelhafte Resultate. — Von den hydrocyclischen Verbb. ist für die Campherarten, für das Pinen und Menthol Glucuronsäurepaarung bereits festgestellt. Nach dem Vf. findet sich dieselbe aber auch bei dem l-Menthon und dem Menthen. — Da der normale Harn nur sehr wenig gepaarte Glucuronsäuren (noch dazu mit aromat. Paarlingen) enthält, so können die vom Vf. unters. Alkohole und Ketone im Stoffwechsel nicht als intermediäre Prodd. entstehen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 133—54. 27/6. Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.) BURIAN.

W. Caspari, *Ein Beitrag zur Frage der Ernährung bei verringerter Eiweiß-*

zufuhr. Vf. untersuchte an sich selbst den Stoffwechsel bei herabgesetzter Eiweißzufuhr. Er konnte sich mit einer Kost, durch die dem Organismus täglich 13,26 g N zugeführt wurden, völlig im N-Gleichgewicht halten, mit 10,11 g N pro Tag dagegen nicht mehr, obzwar die gebotene Gesamtkalorienmenge vollständig genügte. Dies Resultat steht in einem gewissen Widerspruch zu den Versuchsergebnissen von KLEMPERER, KUMAGAWA und besonders SIVÉN, welche sämtlich das Eiweißminimum viel niedriger fanden. Der Eiweißmindestbedarf scheint also bei verschiedenen Menschen innerhalb sehr weiter Grenzen zu schwanken. (Arch. f. Anat. Physiol. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1901. 323—37. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule). BURIAN.

A. Loewy, *Beiträge zum Stoff- und Energieumsatz des Menschen.* In Gemeinschaft mit Franz Müller bestimmte Vf. an sich selbst und an dem ersten den Stoff- und Energieumsatz bei Ruhe, d. h. bei gewöhnlicher Laboratoriumsthätigkeit und bei Muskelarbeit, die in Form größerer Märsche geleistet wurde. Hierbei zeigte sich die Resorption der Nahrung, besonders des N-haltigen Materials während der Marschperiode gegenüber den Ruhetagen wesentlich erhöht. Ferner stellte sich, obzwar in der Nahrung nur wenig N gereicht wurde, mit welchem an den Ruhetagen bloß eben das N-Gleichgewicht hergestellt werden konnte, doch in der Arbeitsperiode ein entschiedener N-Ansatz ein. Die Muskelarbeit steigert offenbar im Muskel selbst die Assimilationsprozesse, im N-freien Material die Dissimilationsvorgänge. — Durch die Schweißdrüsen wurden nicht zu vernachlässigende Mengen von N ausgeschieden. Von dem während des Marsches seitens der Haut abgegebenen W. wurden 16,7 bis 91,3 % in der Kleidung festgehalten und somit für die Zwecke der Wärmeregulation unbrauchbar gemacht. — Als beiläufiger Befund ergab sich bei einem an ZONTZ ausgeführten Vers., daß Somatose sehr schlecht ausgenützt wird und Tage lang unresorbiert im Darne bleibt. (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1901. 299—322. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule.) BURIAN.

G. Gamel, *Die Ausscheidung der Sauerstoffverbindungen des Phosphors.* Während die unl. Metaphosphate und das Guajakolphosphat nach innerer Einnahme den Verdauungstrakt unverändert passieren und mit den Fäces ausgeschieden werden, werden die unterphosphorigsauren Salze vollständig als solche und die phosphorigsauren Salze zum Teil als solche, zum Teil als Phosphate im Harn eliminiert. Die l. Metaphosphate, die Pyrophosphate und die Orthophosphate gehen zum Teil in die Fäces, zum anderen Teil als Alkaliphosphate in den Harn über. Der P des Guajakolphosphits erscheint gänzlich als Phosphit im Harn. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 39. 302—3. 22/6.) BURIAN.

Manfred Bial, *Ist die Zuckerbildung in der Leber eine Funktion diastatischer Enzyme oder vitaler Thätigkeit der Leberzellen?* Aus den verschiedensten bisher bekannt gewordenen Erfahrungen sucht Vf. abzuleiten, daß für die Zuckerbildung in der überlebenden Leber, sowie in der Leber des lebenden Tieres die Annahme einer enzymatischen Umwandlung des Leberglykogens durch das diastatische Lymphferment die einfachste Erklärung bildet. (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1901. 249—55. 13/6.) BURIAN.

F. Blumenthal u. J. Wohlgenuth, *Über Glykogenbildung nach Eiweißfütterung.* Vff. haben die Unterss. von SCHÖNDORFF u. OFFERGELD (PFLÜGER's Arch. 82. 60; C. 1900. II. 921) einer Nachprüfung unterzogen, einmal mit einem Eiweißkörper, aus dem sich weder durch Kochen mit SS., noch nach vorhergegangener Verdauung ein Kohlehydrat abspalten läßt, nämlich mit einem Leimpräparat, dem Gluton. Zwei Verss. damit an Fröschen ergaben nach Leimfütterung keinen Ansatz

stimmten an 5 Tagen den N- und Kaloriengehalt des Harnes und Kotes, den eine Hündin bei einer reinen Fleischnahrung lieferte, deren N- und Kaloriengehalt gleichfalls ermittelt wurde. Hierbei ergab sich, daß 74,84% des in der Kost gereichten Kraftvorrates verwertet worden waren. Bezüglich der Details muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN) Physiol. Abt. 1901. 284 bis 298. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule.) BURIAN.

Enrico Rimini, *Über die physiologische Wirkung des Carons*. Bei Tierverss. erwies sich das Caron nicht sehr aktiv; es zeigt hauptsächlich paralytische Wirkungen, im Gegensatz zu seinen Isomeren, z. B. Campher und Fenchon. Von diesen unterscheidet sich aber das Caron auch in chemischer Hinsicht; so erleidet es bekanntlich leicht eine Hydrolyse unter B. von Oxytetrahydrocarvon, und ist vielleicht anzunehmen, daß das Caron eine ähnliche Umwandlung auch im Organismus erfährt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 435—41. 18/6. Rom. Lab. della Sanità Pubblica.) ROTH.

C. Neuberg und J. Wohlgenuth, *Über das Verhalten der drei Arabinosen im Tierkörper*. Die Verss. wurden an Kaninchen angestellt, die kohlehydratfrei, nämlich mit Diabetesmilch ernährt wurden. Der Verbrauch an Arabinose ergab sich aus der Differenz der gereichten und der aus dem Harn als Diphenylhydrazon gefällten Menge. Gemische von racemischer und aktiver Arabinose wurden durch Bestimmung des Drehungsvermögens analysiert. Das Ergebnis ist, daß l-Arabinose erheblich mehr verbraucht, r-Arabinose demgemäß teilweise gespalten wird, wenn die Arabinose per os oder subkutan beigebracht wird. Beim Einspritzen in die Ohrvene treten die Unterschiede stark zurück. — Glykogen konnte nach Fütterung von d-, resp. r-Arabinose nicht beobachtet werden.

Die Verss. über das Verhalten der Arabonsäure sind noch nicht abgeschlossen. d-Arabit wird zum kleinen Teil zu d-Arabinose, resp. zur entsprechenden Ketopentose oxydiert. Die Vff. weisen auf die Beziehungen hin, die physiologisch zwischen l-Arabinose und Traubenzucker bestehen. Entsprechende Verss. werden mit spiegelbildisomeren Hexosen ausgeführt. (Ber. Dtsch. chem Ges. 34. 1745—49. 22/6. Berlin. Lab. des pathol. Inst.) BÖTTGER.

Wilhelm Wiechowski, *Über das Schicksal des Cocaïns und Atropins im Tierkörper*. Bei der nahen Verwandtschaft des Cocaïns und des Atropins, die sich beide vom Tropan ableiten, schienen die Angaben, wonach im Tierkörper das Cocaïn rasch, das Atropin dagegen garnicht zersetzt werden soll, einer Nachprüfung sehr bedürftig. Mittels eines eigenen Verf. zur Bestimmung der Alkaloide im Harn konnte Vf. nun nachweisen, daß Hunde von verabreichtem Cocaïn 0—12%, von Atropin 17—57% und Kaninchen von dargereichtem Cocaïn gar nichts unverändert im Harn ausscheiden. Die charakteristischen Zers.-Prodd. jener Alkaloide — Ecgonin aus dem Cocaïn und Tropin aus dem Atropin — konnten im Harn nicht aufgefunden werden. Demnach verhalten sich die beiden Alkaloide im Tierkörper insofern analog, als beide eine weitgehende Zers. erleiden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 155—62. 27/6. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) BURIAN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Th. Seliwanoff, Choina, Motschan u. Bondarew, *Zusammensetzung der Spüljauche der Stadt Odessa*. Um die Veränderung der Zus. der für Rieselszwecke verwendeten Spüljauche zu bestimmen, unternahmen Vff. ausgedehnte Unterss., deren Ergebnisse erkennen lassen, daß die Zus. an den einzelnen Tagen und Tagestunden,

namentlich in bezug auf den in W. unl. Teil der Trockensubstanz und Cl-Gehalt sehr bedeutend schwankt, daß die Schwankungen nicht regelmäÙig sind, und die Zus. auch nicht von Temperatur und atmosphärischen Ndgg. abhängig ist, daß die Spüljauche konzentrierter ist als die von anderen größeren Städten, und daß für Zus. und Berechnung der Düngestoffe nur mittlere Tagesproben richtige Daten geben. (Landw. Ver.-Stat. 55. 463—74. Agrik.-Chem. Lab. d. Neurussischen Univ.) MACH.

Arthur Krausz, *Über die Infektionsfähigkeit und Desinfektion von gebrauchten Büchern*. Obwohl Formaldehyd bei Aufhängung der Bücher, so daß die Blätter lose waren, eine genügende Desinfektion herbeiführte, empfiehlt Vf. doch die Desinfektion in strömendem Dampfe in einem eigens dazu konstruierten App. (Z. Hyg. 37. 241—49. Budapest. Bakter. Inst.) PROSKAUER.

Hünermann u. Deiter, *Über die Desinfektion des Trinkwassers mit Natriumhypochlorit*. TRAUBE hat zur Desinfektion des Trinkw. Chlorkalk empfohlen (Z. Hyg. 16. 149; C. 94. I. 688; BASSENGE, Z. Hyg. 20. 227; C. 95. II. 898; LODE, Arch. Hyg. 24. 236; C. 95. II. 1002; Hygien. Rdsch. 9. 859; C. 99. II. 725). Vff. wenden hierfür mit Erfolg Natriumhypochlorit an, auf welches zum gleichen Zwecke bereits SIKENBERGER u. KAUFMANN (Cairo, Le Progrès 12. 94) aufmerksam gemacht haben. Typhus- u. Cholerakeime konnten in 10 Min. in einem W. abgetötet werden, wenn demselben pro Liter eine 0,004 g wirksames Cl enthaltende Menge von Natriumhypochlorit zugesetzt wurde. Die Sterilisierung gelang auch, wenn das W. viel organische Stoffe enthielt. Das überschüssige NaOCl wird mit Natriumsulfit beseitigt. Das zu verwendende Natriumhypochlorit wird nach der Vorschrift SCHMIDT-DIETRICH so bereitet, daß es 1,5% aktives Chlor enthält. (Dtsch. med. Wchschr. 27. Nr. 24. Coblenz. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Schüder, *Über das Schumburg'sche Verfahren der Wasserreinigung mittels Brom* (vgl. hierzu Dtsch. med. Wchschr. 23. 145; C. 97. I. 713; Z. Hyg. 33. 52; C. 1900. I. 563). Zum Unterschiede von SCHUMBURG u. anderen, die das in Rede stehende Verf. geprüft haben, ging Vf. so vor, daß er das ganze Wasserquantum nach Behandlung mit Brom und Fortschaffen des Überschusses des letzteren auf das Vorhandensein von lebenden Keimen untersuchte. Die Unters. führten zum Schlusse, daß das SCHUMBURG'sche Verf. der Wasserreinigung den Cholera- u. Typhusbakterien gegenüber so gut wie ganz versagt, und damit wahrscheinlich auch den übrigen im W. in Betracht kommenden Krankheitserregern, wie z. B. der Ruhr, der WEIL'schen Icterus u. s. w. Den von SCHUMBURG u. PFUHL zur Prüfung des Verf. angewendeten Vers. erkennt Vf. keine beweisende Kraft zu, weil einmal die zum Nachweis der Vernichtung benutzten Wassermengen gegenüber den zum Vers. benutzten viel zu gering gewesen waren, u. außerdem beide Forscher sogar hierbei Mißerfolge gehabt hatten; dann aber auch, weil beide Untersucher zum Teil durch Filtration der Aufschwemmungen der pathogenen Keime durch doppelte Filter von Filtrierpapier für die Vers. Verhältnisse geschaffen hatten, wie sie in der Praxis der Wasserreinigung durch Brom selten vorliegen werden. — Das Bromverf. setzt zwar den Gehalt eines auch stärker verunreinigten W. an gewöhnlichen Wasserbakterien sehr erheblich herab, auch wird zweifellos eine erhebliche Verminderung der Typhus- u. Cholerakeime erzielt, jedoch nicht in dem Grade, daß ein infiziertes W. als Trinkw. zu benutzen wäre. Selbst bei Anwendung doppelter Filtrierpapierfilter vor dem Bromverf. versagt dasselbe in der Mehrzahl der Fälle. (Z. Hyg. 37. 306—22. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Max Beck, *Über die desinfixierenden Eigenschaften der Peroxole*. Unter Peroxolen versteht man Präparate von H_2O_2 , die zur Hebung der Desinfektionskraft

desselben einen Zusatz anderer Desinfizienten, wie von Salicylsäure, Carbonsäure, β -Naphthol, Thymol, Campher, Menthol, Chininsulfat oder Zinkchlorid erhalten haben. Die Peroxole werden von der Firma RASPE in Weisensee b. Berlin hergestellt; sie sind wasserklare Fll., die sich beliebig mit W. verdünnen lassen. Das zur Darst. der Peroxole verwendete H_2O_2 ist 3%ig, frei von HCl und enthält zur Konservierung nur Spuren von H_3PO_4 . Die Zusätze sind in 1%iger Lsg., einzelne in 2%iger Lsg. vorhanden. Das Präparat hat außerdem noch einen Gehalt von 33–38% A. So besteht z. B. das Mentholol aus 1% Menthol, 33% A. in 100 ccm 3%iger H_2O_2 -Lsg. als Original- oder konz. Lsg. Zur Desinfektion werden daraus 5 oder 10%ige Verdd. bereitet. Die Präparate wirken, je nach ihrer Konzentration nach längerer oder kürzerer Zeit, stark entwicklungshemmend und sogar keimtötend, besitzen keine irgendwie in Betracht kommende Giftigkeit und sind haltbar. Vf. hält die Peroxole zur Desinfektion der Hände für besonders geeignet. (Z. Hyg. 37. 294–306. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.)

PROSKAUER.

Frank T. Shutt, *Gesättigtes Kalkwasser zur Konservierung von Eiern*. Der Vf. glaubt augenscheinlich, zuerst die Beobachtung gemacht zu haben, daß man Kalkwasser zu diesem Zwecke benutzen kann. (Chem. News 83. 268. 7/6.)

BODLÄNDER.

J. Kister, *Über Gesundheitsschädlichkeit der Borsäure als Konservierungsmittel für Nahrungsmittel*. Entgegen den Behauptungen verschiedener Forscher und namentlich LIEBREICH's (Z. öffent. Ch. 5. 492; Vrtljchr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 19. 83; C. 1900. I. 616. 680) schließt Vf. aus seinen Beobachtungen an Menschen und verschiedenen Tieren, daß man die Borsäure als nicht unschädlich ansehen muß. Wenn auch zuzugeben sei, daß manche, vielleicht zahlreiche Personen große Dosen Borsäure ohne sichtbare Schädigungen vertragen, so kann dieses Moment doch nicht für die Beurteilung der Borsäure in gesundheitlicher Beziehung ins Feld geführt werden, wenn nachweislich bei anderen Personen schon geringere Dosen Störungen herbeiführen. Die Thatsache, daß zur Zeit allen möglichen Nahrungsmitteln chem. Konservierungsmittel zugesetzt werden, und der Umstand, daß es demnach völlig unkontrollierbar ist, wie große Mengen verschiedenartiger chem. Konservierungsmittel wir z. Z. täglich in unseren Nahrungsmitteln aufnehmen, macht nach Vf. im Hinblick auf die von ihm nachgewiesene Gesundheitsschädlichkeit der Borsäure den Erlaß eines dahin gehenden Verbotes erforderlich. (Z. Hyg. 37. 224 bis 239. Hamburg. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

Frehse, *Ein neues Stärkepräparat für Confitüren und Creams*. Das auf besondere Weise aus Stärke hergestellte Prod. ist in k. W. völlig unl., giebt aber nach kurzem Aufkochen mit W. beim Erkalten eine durchsichtige Gallerte. Nach dem Prospekt soll eine Portion von 84 g genügen, um $\frac{1}{2}$ l Milch zu gelatinieren. Diese Stärke behält auch nach dem Kochen ihre mikroskopische Struktur, sowie das Bläuungsvermögen durch Jod bei, ist also leicht auffindbar. Eine Mischung, welche zur Bereitung eines Vanillecrems mit Milch bestimmt war, enthielt 90% Zucker, 9% des neuen Stärkeprod., 1% vanillierten Farbstoff. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 210–211. 15/8.)

WOX.

Heckmann, *Über gefärbten und gefälschten Honig*. Anknüpfend an BÖMER (Z. Unters. Nahr.-Genusm. 4. 364; C. 1901. I. 1175.) teilt Vf. mit, daß er voriges Jahr in Elberfeld eine anscheinend mit einer Sulfosäure eines Azofarbstoffs, vielleicht Metanilgelb, gefärbte Honigprobe beanstandet hat, die sich aus dem Briefwechsel des Händlers als Kunsthonig, ein Gemisch von Naturhonig und Invertzucker, erwies. (Z. Unters. Nahr.-Genusm. 4. 543. 15/6. Elberfeld.)

WOX.

Analytische Chemie.


A. Sartori, *Tabellen zur Berechnung quantitativer chemischer Analysen* unter Zugrundelegung der von LANDOLT, OSTWALD und SEUBERT für die Praxis empfohlenen Atomgewichtszahlen. (Z. anal. Ch. 40. 201—376. Breslau.) Woy.

R. K. Meade, *Methode zur Bereitung von genau $\frac{1}{5}$ -, $\frac{1}{10}$ - etc. normaler Salz- oder Salpetersäure*. Die Methode beruht auf der Zers. von Kupfersulfat durch den elektrischen Strom, wie sie kürzlich (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 12; C. 1901. I. 852) vom Vf. zur Darst. genau normaler H_2SO_4 angegeben ist. Zur Bereitung von $\frac{1}{10}$ normaler HCl löst man 12,487 g krystallisiertes $CuSO_4$ in 500 ccm destilliertem W. in einem Becherglas von 1 l Inhalt. Als Kathode benutzt man einen Cylinder von dünnem Kupferblech, als Anode einen Platindraht, die Stromstärke beträgt 1— $1\frac{1}{2}$ Ampère, die Zeitdauer 6—8 Stunden. Man führt dann die Lsg. in einen Meßkolben von 1 l Inhalt über, fügt eine Lsg. von 12,215 g krystallisierten Bariumchlorids in W. hinzu, füllt zur Marke auf und setzt 2,6 ccm W. hinzu als Korrektion für das von dem Nd. eingenommene Volum. Nach dem Absitzen des $BaSO_4$ filtriert man durch ein trockenes Filter. Zur Darst. von $\frac{1}{10}$ normaler Salpetersäure wendet man statt des Bariumchlorids 13,076 g Bariumnitrat an. Nach dieser Methode kann man auch $\frac{1}{5}$ normale SS. bereiten, wenn auch der Verlust an S., welche durch den Nd. zurückgehalten wird, infolge der größeren Menge des letzteren ein größerer ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 343—47. 20/6. [1/4.] Easton. Pa.) FAHRENHORST.

C. Hartleb, *Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwässern*. 100 ccm des zu untersuchenden W. werden je nach der Stärke der qualitat. Rk. auf SO_3 mit 10, 15 oder 20 ccm einer $\frac{1}{10}$ n. $BaCl_2$ -Lsg. versetzt und 4—5 Min. gekocht; in der Lsg. muß ein Überschuf von $BaCl_2$ vorhanden sein. Letzterer wird mit einer 9,8 g K_2CrO_4 i. L. enthaltenden neutralen Chromatlg. zurücktitriert unter Zuhilfenahme von $\frac{1}{10}$ n. $AgNO_3$ -Lsg. als Indikator. Den Endpunkt der Rk. erkennt man daran, daß die Silberlsg. mit einem Tropfen der zu titrierenden Fl. einen rotgelben Nd. liefert. Die Einstellung der Chromatlg. auf die $BaCl_2$ -Lsg. geschieht gleichfalls unter Benutzung von Silberlsg. als Indikator. Aus dem Verbrauch an Kaliumchromat vor und nach der Fällung der H_2SO_4 im W. durch $BaCl_2$ berechnet man den Gehalt des W. an SO_3 . (Pharm. Ztg. 46. 501—502. 22/6. Artern.) PROSKAUER.

J. Ph. Street, *Eine Bestimmungsmethode der Wirksamkeit von organischem Stickstoff in Handelsdüngemitteln*. Der Wert von stickstoffhaltigen Düngemitteln hängt nicht nur von dem Gesamtgehalt an N, sondern vor allem davon ab, wieviel Prozent dieses Stickstoffs von der Pflanze ausgenutzt werden. Zur Bestimmung dieser Menge diente bisher die Pepsin-Chlorwasserstoffsäure-Methode, welche aber sehr zeitraubend ist und nicht immer zuverlässige Resultate liefert. Vf. hat nun eine früher von HAYES vorgeschlagene Methode mit Anwendung von $KMnO_4$ modifiziert und geprüft. Man wägt in einen 500 ccm Erlenmeyerkolben so viel des zu untersuchenden Materials ein, als 0,075 g N entspricht, fügt 100 ccm neutraler 1,6%iger $KMnO_4$ -Lsg. hinzu und digeriert 30 Minuten auf dem Dampfbad unter mehrmaligem Umschütteln. Man filtriert, wäscht mit 125—150 ccm W. aus und bestimmt in dem Rückstand den Gesamtstickstoff nach KJELDAHL. Vf. hat nach dieser Methode eine große Anzahl Proben stickstoffhaltiger Substanzen geprüft und gibt eine tabellarische Übersicht der Resultate. Die Methode liefert natürlich nur relative Werte u. zeigt nicht den wahren Gehalt an wirksamem Stickstoff. Die Resultate zeigen, daß der Stickstoff eines Materials, welches nur zu 60 oder weniger % gelöst wird, aus

einer minderwertigen Quelle stammt. Es ist damit die Entdeckung wertloser Düngemittel in Mischungen ermöglicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 330—38. 20/6. [5/3]. Laboratory of the New-Jersey State. Experiment. Station.) FAHRENHORST.

F. C. Phillips, *Über die Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemengen.* Bei der Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemengen durch Überleiten über Palladiumasbest ist Vorsicht nötig, da beim Erhitzen mit direkter Flamme leicht KW-stoffe mit verbrennen können. Diese Möglichkeit kann man vermeiden durch Anwendung h. W. als Wärmequelle. Man benutzt dabei praktisch einen innen und außen versilberten Messingcylinder von 30 cm Länge und 18 cm Weite, welcher oben u. unten offen ist, und in dessen Inneren sich auf 3 Stützen ruhend ein außen versilberter, 18 cm hoher und 12 cm weiter Metallbecher befindet. In letzteren taucht ein sörmig gebogenes Glasrohr von 70 cm Länge und 3 mm Durchmesser, welches den Palladiumasbest enthält und auf einer Seite mit einer Gasbürette, auf der anderen Seite mit einer Hempelpipette verbunden ist. Der innere Cylinder ist mit W. gefüllt, welches durch eine untergestellte Flamme nahe dem Siedepunkt erhalten wird. Man leitet das Gas durch das Glasrohr langsam in die Pipette und wieder zur Bürette. Die Versilberung der Gefäße verhindert jede Beeinflussung der Messungen durch Wärmestrahlung. Den Palladiumasbest bereitet man durch Befeuchten von Asbest mit Palladiumchloridlsg. und Glühen. Man muß für sorgfältige Verteilung des Palladiums durch die ganze Masse sorgen, da kleine Anhäufungen an der Oberfläche beim Durchleiten ins Glühen geraten können und dann Verluste an KW-stoffen veranlassen würden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 354—56. 20/6. [11/3].) FAHRENHORST.

C. Reichard, *Über den Nachweis des Kaliums durch pikrinsaures Natrium unter Berücksichtigung der übrigen Alkalimetalle, des Thalliums und Ammoniaks.* Vf. weist auf gewisse Analogien des Kaliumhydroxyds mit den Alkaloiden hin, z. B. die Fällbarkeit durch Pikrinsäure. Als Reagens dient eine k. gesättigte Lsg. des pikrinsauren Natriums. Die Grenze der Empfindlichkeit ist dadurch gegeben, daß 1 g Kaliumprikat bei 15° in 260 g W. l. ist. Sobald also ein Kalisalz in größerer Verdünnung zur Fällung gebracht wird, bleibt der Nd. aus, so daß meist erst 2%ige Lsgg. reagieren. Ammonsalze zeigen, wenn auch langsamer die gleiche Fällbarkeit, sind also zu entfernen. Lithium- und Natriumsalze stören nicht, nur ist Natriumcarbonat durch HCl in Chlorid zu verwandeln. Rubidium und Cäsium geben noch unlöslichere Pikrate als Kalium. Thallium giebt bis in 1/2%iger Lsg. gallertartige Fällungen von hellgelber Farbe, welche aus äußerst zarten Krystallnadeln bestehen. (Z. anal. Ch. **40**, 377—84. Juni.) Woy.

O. Schumm, *Beitrag zur Kalibestimmung.* Vf. hat sich bei der Ausführung von Blutanalysen seit längerer Zeit zur Kontrolle der Kaliumbestimmung der elektrolytischen Abscheidung des Platins aus dem erhaltenen Kaliumplatinchlorid mit bestem Erfolge bedient, indem er die CLASSEN'sche Fällungsvorschrift innehielt. Zum Auswaschen des Kaliumplatinchlorids nimmt er absoluten A. und Alkoholäther, benutzt infolgedessen auch nicht den FRESSENIUS'schen Faktor, sondern bei weniger als 0,2 g Pt den Faktor 0,766 89 auf KCl, bei etwa 0,2 g den Faktor 0,764 595. (Z. anal. Ch. **40**, 335—89. Juni. Chemisches Laboratorium des neuen allgemeinen Krankenhauses zu Hamburg-Eppendorf.) Woy.

Peter Knaps, *Bestimmung von Zink mit Jodlösung.* Schwefelzink wird in essigsaurer Lsg. durch Jod quantitativ in Jodzink und Schwefel zers., ballt sich aber mit dem ausgeschiedenen Schwefel leicht zu Flocken zusammen, welche sich der Einw. des Jods entziehen. Dieser Übelstand wird durch vorherige Erzeugung eines Barium-

sulfatnd. beseitigt. Man giebt vor dem Fällen des Zinks der Lsg. 10 ccm (bei 0,25 g Zn) bis 20 ccm (bei 0,5 Zn) einer Lsg. von 150 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ pro 1 l und die gleiche Menge einer Lsg. von 200 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ pro 1 l zu, fällt das Zink, entfernt den überschüssigen H_2S durch starkes Kochen, bis ein darüber gehaltenes Bleipapier eben nicht mehr gebräunt wird, läßt erkalten, setzt einen Überschufs von Jodlsg. zu, schüttelt 1—2 Minuten um und titriert mit Thiosulfat in der essigsäuren Lsg., wie sie ist, zurück, wobei Ammoniumsalze nicht schaden, ebenso nicht Mangan-salze, während Nitrate fehlen müssen. (Chem.-Ztg. 25. 539—40. 26/6.) Woy.

H. L. Wells und F. J. Metzger, *Über die Trennung der Wolfram- u. Kieselsäure*. Vor kurzem hat HERTING (Z. f. angew. Ch. 1901. 165; C. 1901. I. 645) mitgeteilt, dafs die Trennung von Wolframsäure und Kieselsäure mittels Fluorwasserstoffsäure keine richtigen Resultate gebe infolge der B. einer mit HF flüchtigen Silikowolframsäure. Vff. weisen nun an der Hand einer Anzahl von Analysen nach, dafs diese Behauptung irrig ist, und sich die beiden SS. durch Flußsäure sehr genau trennen lassen, sofern man zum Erhitzen einen Bunsenbrenner benutzt. Bei hohem Erhitzen, z. B. mittels eines Gebläses, verflüchtigt sich Wolframsäure in beträchtlicher Menge, und hierauf sind vielleicht die von HERTING erhaltenen Analysendifferenzen zurückzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 356—58. 20/6. [15/4.] Scheffield Scientific School.) FAHRENHORST.

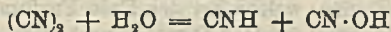
C. Reichard, *Kritische Untersuchung der Isopurpursäurereaktion an Salzen der Cyanwasserstoffsäure*. Versetzt man eine KCN-Lsg. mit einigen ccm k. gesättigter Natriumpikratlsg, so tritt je nach der Konzentration sofort oder allmählich eine Dunkelfärbung ein, und die Fl. wird bis zu einem Verhältnis von 1 : 800 purpurrot und völlig undurchsichtig. Eine Lsg. 1 : 1600 ist nach 10 Stunden noch deutlich purpurn, etwa 1 : 2000 ist die praktisch brauchbare Grenze der Empfindlichkeit dieser Rk. Durch Erhitzen wird das Eintreten der Rk. erheblich beschleunigt, läßt sich aber zu quantitativen Schätzungen nicht mehr gebrauchen. Durch vorsichtigen Zusatz von NaOH wird die Färbung anfangs intensiver, verschwindet aber schließlich, ohne wieder hervorgerufen werden zu können. Sie wird auch durch SS. zerstört. Alkali-Ammonsalze stören nicht, ebenso Ferro- und Ferridoppelecyanide, welche ihrerseits die Purpurfärbung nicht geben.

Die Anwesenheit der Cyans im Cyansilber läßt sich durch die Isopurpursäure nicht nachweisen, auch nicht durch Erhitzen auf 100° , Zusatz von NH_3 , NaOH, HCl, BaO_2 . Das Gleiche ist bei Cyanblei der Fall, während bei Cyankupfer nach Erhitzen mit BaO_2 das Filtrat nach NaOH-Zusatz Rotfärbung giebt. Bei Cyanzink geben die Lsgg. in NaOH oder NH_3 Rotfärbung, das Filtrat nach Behandlung mit BaO_2 sogar ohne Zusatz von Natronlauge. Bei Cyankadmium rötet sich die natronalkal., aber nicht die ammoniakal. Lsg. Nach Behandlung mit BaO_2 tritt eine schwache Rötung bei Zugabe von NH_3 , eine stärkere bei Zugabe von NaOH ein. Fast analog verhält sich Nickelcyanid, bei welchem jedoch NH_3 -Zusatz wirkungslos bleibt. Die Isopurpurk. läßt sich mit Vorteil fast ausschließlich nur bei den einfacheren Cyaniden der Alkalimetalle anwenden und ist auf diese zu beschränken. (Chem.-Ztg. 25. 537—38 und 555—56. 26/6. und 29/6.) Woy.

A. Praum, *Zum Nachweis geringster Eiweißspuren im Harn*. Einige ccm des filtrierten Harnes werden mit einigen Tropfen einer konz. Lsg. von Sulfocalicylsäure gemischt und dann wird wieder etwas von dem filtrierten Harn darüber geschichtet. So hat man den mit dem Reagens gemischten Harn und den Vergleichsharn im gleichen Röhrchen und kann somit noch Trübungen feststellen, die auf andere Weise überhaupt nicht mehr wahrnehmbar sind. (Dtsch. Med. Ztg. 27. 220. Luxemburg.) PROSKAUER.

H. Kunz-Krause, *Über das Vorkommen und den Nachweis von freiem Cyan im Leuchtgas*. Vf. giebt an, daß bisher keine Rk. bekannt ist, welche den qualitativen Nachweis geringer Mengen freien Cyans, $(CN)_2$, ermöglicht. Er hat gefunden, daß die SCHÖNBEIN-PAGENSTECHER'sche Kupfersulfat-Guajakrk. bei Verwendung der von SCHAEER empfohlenen Guajakonsäure freies Cyan, z. B. aus Cyanquecksilber hergestelltes, anzeigt. Leuchtgas giebt diese Rk. ebenfalls. Rein dargestellte CH_4 , C_2H_4 , CO , CO_2 bläuen das Reagenspapier nicht, dagegen wirkte Acetylen aus Calciumcarbid schwach bläugend, vermutlich ebenfalls infolge Anwesenheit von Cyan oder CNH . Noch schärfer wird die Rk., wenn man Leuchtgas in eine frisch bereitete Lsg. von 10 ccm wss. Kupfersulfatlsg., 1 : 1000, mit 15 ccm A., in welchem vorher ein Körnchen Guajakonsäure gel. wurde, einleitet. Brauchbar ist auch mit obiger Kupfersulfatlsg. getränktes und getrocknetes Filterpapier, welches zum Vers. mit einem Tropfen 3%iger alkoh. Guajakonsäurelsg. befeuchtet wird.

In einer frisch bereiteten Mischung von 2 ccm k. gesättigter wss. Pikrinsäurelsg. (1 : 86), 18 ccm A. und 5 ccm 15%iger wss. KOH ruft Cyan alsbald eine tiefe, purpurrote, dann braune Färbung hervor. Schliesslich scheidet sich das Kaliumsalz der gebildeten Isopurpursäure in Form eines tief purpurrot gefärbten Öles ab. Cyanhaltiges Leuchtgas bewirkt die gleiche Rk. Wird der zur Lackierung von Messing benutzte sogen. Goldlack, in der Hauptsache eine alkoh. Pikrinsäurelsg., über einer Gasflamme verdunstet, so entstehen purpurrote Flecken als Folge der gleichen B. von Isopurpursäure unter dem Einfluß des Cyans im Leuchtgas. Vf. hat seine Unterss. in Verb. mit Paul Schelle ausgeführt und will weiter untersuchen, in wieweit für die oben mitgeteilten Rkk. eine vorausgehende hydrolytische Spaltung des Cyanmoleküls im Sinne der Gleichung:



in Betracht kommt. (Z. f. angew. Ch. 14. 652—55. 25/6. [31/5.] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden.) Wox.

Louis W. Dupré, *Die Bestimmung der fremden, flüchtigen Bestandteile nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe*. Die Bestimmung der fremden, flüchtigen Bestandteile (W. und Reste von Gelatinierungsmitteln) in Explosivstoffen ist von grosser Wichtigkeit. Bei Nitroglycerin verbietet jedoch dessen Flüchtigkeit das Trocknen einer gewogenen Menge bei einer Temperatur, bei der eine Zers. ausgeschlossen ist. Vf. benutzt hierzu ein Uhrglas und ein hohes Becherglas, welches über erstere gestülpt werden kann, bringt 2 g des zerkleinerten Sprengstoffs auf das Uhrglas u. wägt den ganzen App. Das Uhrglas mit Substanz wird nun auf ein siedendes, kupfernes, nicht mit Löchern versehenes Wasserbad gestellt und das Becherglas darüber gestülpt. Alles Nitroglycerin wird im Becherglase kondensiert, während die Feuchtigkeit durch den Luftwechsel im Becherglase fortgeführt wird. Man wägt möglichst unter gleichen Bedingungen, zweckmässig mit einem gleich grossen Becherglas als Gegengewicht. Meist genügt einstündiges Erhitzen. (Chem.-Ztg. 25. 540. 26/6. London.) Wox.

Emil Raimann, *Zur quantitativen Bestimmung kleinster Zuckermengen im Harn*. Die einfache Phenylhydrazinfällung des Zuckers im Harn nach LAVES (Arch. der Pharm. 231. 366; C. 93. II. 298) und BREUL (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 1) führt nach Vf.'s Verss. zu unverwendbaren Resultaten. Die bei Parallelunterss. gut stimmenden Zahlen sind dadurch unrichtig, da einmal Phenylhydrazin schon beim Erhitzen mit W. durch Zers. untl. Prodd. liefert, ferner Dextrose nicht quantitativ in das Osazon übergeführt wird, schliesslich im Harn auch stets andere, ein Osazon liefernde Körper, wie Glykuronsäuren, Isomaltose u. s. w. vorhanden sind, vergl. MAYER (Berl. klin. Wehschr. 37. 5; C. 1900. I. 284). Zur Ausschaltung dieser Fehler läßt Vf. 500 ccm Harn durch 24 Stunden mit guter, frischer Hefe bei 34°

vergären, fällt mit 100 ccm einer 25%igen Bleiacetatlg., filtriert, fällt im Filtrat das Blei durch H_2S , dunstet 450 ccm dieses Filtrats auf dem Wasserbade auf ca. 100 ccm ab u. spült quantitativ in ein Messgefäß über, füllt auf 120 ccm auf, filtriert u. erhitzt 100 ccm des letzten Filtrates mit 5 ccm Eg. u. 3 ccm Phenylhydrazin $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade. 500 ccm desselben Harns werden bis auf die Vergärung völlig gleich behandelt. Nach 12stündigem Stehen werden die Ndd. durch ein Papierfilter filtriert, bei einer unter 110° liegenden Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die zur Fällung gekommene Menge entspricht 312,5 ccm Harn. Die Differenz der Ndd. aus dem nicht vergorenen und dem vergorenen Harn giebt das vom Zucker allein herrührende Phenylglukosazon. Als Mittel von 14 Verss. mit wechselnden Mengen chemisch reinen Traubenzuckers fand Vf., daß nur 49% des vorhandenen Zuckers als Osazon erscheinen, bei $\pm 3\%$ Abweichung. Obige Gewichts-differenz giebt daher, mit 0,329 multipliziert, direkt den Prozentgehalt des Harns an Zucker. Die Fehler liegen in der dritten Dezimale. (Z. anal. Ch. 40. 390—402. Juui. Laboratorium für medizinische Chemie des Herrn Hofrat E. LUDWIG in Wien.)

Wox.

G. S. Fraps, *Die Bestimmung der Pentosane*. Man bestimmt in der Regel die Pentosane durch Dest. mit HCl und Fällen des gebildeten Furfurals im Destillat durch Phloroglucin. Bei der Dest. bildet sich aber nicht nur Furfural, sondern es finden sich im Destillat neben fetten SS. und einem beim Stehen sich abscheidenden schwarzen Körper noch eine oder mehrere Substanzen, welche ebenfalls durch Phloroglucin gefällt werden. Letztere Substanzen bezeichnet Vf. als Furaloid und zeigt, daß sie bei wiederholter Dest. zers. werden, u. dann weniger Furfural erhalten wird, als aus dem ersten Destillat. Die Furaloid liefernden Verbb. wurden in allen untersuchten vegetabilischen Stoffen, welche bei der Dest. Furfural liefern, gefunden, und zwar enthielt das rohe Furfural im HCl-Dest., je nach dem Material, 7—23% Furaloid. Vf. weist nach, daß die Furaloid liefernden Verbb. beim Kochen mit 1,25%iger H_2SO_4 größtenteils zerstört werden, und daß das Furaloid jedenfalls nicht durch Einw. von HCl auf Pentosen entsteht. Die Ggw. von Furaloid im Furfural beeinflusst jedenfalls die Best. der Pentosane, doch hält Vf. es nicht für ratsam, ehe die Pentosane und die Furaloid liefernden Verbb. genauer bekannt sind, sie gesondert zu bestimmen. (Amer. Chem. J. 25. 501—8. 20/6. North Carolina. Experiment. Station.)

FAHRENHORST.

R. S. Hiltner u. R. W. Thatcher, *Eine verbesserte Methode zur schnellen Zuckerbestimmung in Rüben*. Vff. besprechen zunächst die in Gebrauch befindlichen Methoden zur Bestimmung des Zuckers in Rüben. Viele dieser Methoden geben zwar genaue Resultate, sind aber zeitraubend u. erfordern schwierigere Manipulationen. Einmal muß ein bestimmtes Normalgewicht abgewogen, dann dieses in eine Flasche übergeführt und die Fl. auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt werden, alles Arbeiten, welche Zeit u. große Sorgfalt erfordern. Vff. haben daher eine vereinfachte Methode ausgearbeitet:

Bei Anwendung des gebräuchlichen Polariskops muß, um den %-Gehalt an Zucker ablesen zu können, das Gew. des angewandten Rübenbreies zum Volum der Lsg. in bestimmtem Verhältnis wie 26,048 : 100 (oder 1 g : 3,839 ccm) stehen. Die Lsg. setzt sich zusammen aus dem in dem Saft enthaltenen und dem hinzugefügten W. Wenn man nun die Menge des in dem Brei enthaltenen W. kennt, so kann man leicht berechnen, wieviel man noch hinzufügen muß, um das genannte Verhältnis zu erreichen. Und dann braucht man nicht das Normalgewicht, sondern kann eine beliebige Menge des Rübenfleisches abwägen.

Nun schwankt der Wassergehalt der Rüben innerhalb viel engerer Grenzen als der Zuckergehalt und liegt in der Regel, wie viele Analysen ergeben haben, zwischen 80 und 84,5%. Man kann daher einen mittleren Faktor X für den Wassergehalt

annehmen, welcher von dem wirklichen um höchstens 2% abweichen kann, eine Differenz, welche auf das Resultat der polarimetrischen Bestimmung fast ohne Einfluss ist. Dann verhält sich das Gewicht des Breies zu dem Volum des hinzuzufügenden W. wie 26,048:100-26,048 X, und man kann leicht eine Tabelle konstruieren, welche direkt abzulesen gestattet, wieviel W. zu einem beliebig abgewogenen Quantum Rübenbrei hinzugesetzt werden muß, um das erforderliche Verhältnis zu erreichen.

Man müßte also zunächst von möglichst vielen Rüben Wasserbestimmungen durch Trocknen ausgeschnittener Scheiben im Wasserofen ausführen, um einen Mittelwert zu erhalten. Die Tabellen der Vf. zeigen, daß für mittlere Rüben 83%, für solche von 12—16% Zuckergehalt 81,5—82% u. für noch höhere 80% W. als mittlerer Wert angenommen werden kann. Die Methode gestaltet sich dann so, daß eine beliebige Menge Rübenbrei auf Zentigramme genau abgewogen und mit der von der Tabelle abgelesenen Menge W., welches 3% einer Lsg. von Bleiacetat (sp. G. 1,257) enthält, verdünnt wird. Die Mischung wird durchgeschüttelt, filtriert und polarisiert wie gewöhnlich.

Vf. stellen in einigen Tabellen nach den bisher gebräuchlichen und der neuen Methode erhaltene Resultate vergleichend zusammen und beschreiben eine praktische Laboratoriumsanordnung zur Ausführung von Massenanalysen nach der neuen Methode. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 299—318. 20/6. [9/2.] Lincoln. Nebraska. University of Nebraska.) FAHRENHORST.

Moritz Kitt, *Über die Hübl'sche Jodlösung*. Vf. hat sich von der Haltbarkeit der HÜBL'schen Jodlsg. nach WIJS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 750; C. 98. I. 1042) überzeugt, sie zeigte nach 16 Tagen eine Abnahme der ursprünglich vorhandenen Halogenmenge um nur 0,94%. Nach Vf.'s Erfahrungen sind aber bei trocknenden Ölen die Resultate nach der WIJS'schen Methode von den v. HÜBL'schen Zahlen ziemlich abweichend. Statt 151 nach HÜBL wurden 163,9—169 nach WIJS gefunden. Die Haltbarkeit der gewöhnlichen Jodlsg. läßt sich durch Kochen am Rückflußkühler wesentlich erhöhen. Vf. kochte die Mischung der Lsg. von 30 g Jod u. 25 g Sublimat in je 500 cem 98%igem A. eine Stunde lang am Rückflußkühler. Der Titer war nach 3 Tagen noch unverändert, nahm nach 4 Tagen um 0,75%, nach 8 Tagen um 1,5%, nach 12 um 2,88%, nach 25 um 5,62%, nach 39 um 8,12% ab. (Chem.-Ztg. 25. 540. 26/6.) Wox.

Karl Windisch, *Mitteilungen aus der analytischen Praxis*. (Schluß von S. 240.) Glycerin wurde in 13 Weinen bestimmt. Das Alkohol-Glycerinverhältnis war bei einer Probe 6,0, bei den anderen 7,2—12,0. Die Versuchsstation pflegt den Glycerin-gehalt der Weine nur in besonderen Fällen zu bestimmen. Bei 104 Weinen wurden die flüchtigen SS. bestimmt. An die Resultate knüpft Vf. Bemerkungen über die Beurteilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtigen SS. Von 23 Weinen hatten 5 einen MÖSLINGER'schen Säurerest unter 0,28 g in 100 cem. In 15 Handelsweinen ging die Gesamt-SO₂, nach RIPPER bestimmt, von 10,2—124,2 mg im Liter. 2 Weine mit 48 und 38,4 mg freier SO₂ hatten rauhen Geschmack und kratzenden Nachgeschmack, der von dieser S. herrührte. Der Gehalt an gebundener SO₂ schwankte von 6,4—118,4 mg, trat aber geschmacklich in keiner Weise hervor. 2 künstliche, mit CO₂ imprägnierte Moselweine hatten 0,1765 und 0,1760 g CO₂ in 100 cem. Ein spanischer Süßwein hatte D. 1,2235, A. 5,77 g, Gesamtextrakt 60,56 g, Mineralbestandteile 0,819 g, Invertzucker 54,08 g, zuckerfreies Extrakt 6,48 g, Gesamtsäure 0,41 g, Rohglycerin 0,886 g, P₂O₅ 0,088 g in 100 cem. Der überaus stark konz. Wein wurde gleichwohl als Süßwein erklärt, denn es gebe keine obere Grenze, bis zu der die Konzentration getrieben werden könne, ohne daß der Wein den Charakter als Süßwein verliere. In einem Schaumwein wurden 0,0119 g Saccharin in 100 cem gefunden. Bodensätze in Flaschenweinen bestanden allermeist aus Weinstein.

Das Geisenheimer Grundwasser zeigt, ähnlich wie andere alte Kulturstätten des Rheins, hohen Gehalt an Chlor u. Salpetersäure (0,092 g Chlor und 0,151 g NaNO_3 pro Liter). Ein W. mit hohem Gehalt an Eisencarbonat färbte mit ihm vermischten Wein blauschwarz. Ein Stärkezucker hatte 61% unter gewöhnlichen Umständen mit reiner Weinhafe vergärende Stoffe. Auf Veranlassung einer Wegebauverwaltung wurden Verss. gemacht, ob die Früchte der Eberesche, *Sorbus aucuparia*, sich irgend wie verwerten liessen. Die reifen Beeren gaben einen eigenartig riechenden Saft, D. 1,0538, mit Gesamtsäure als Weinsäure 3,15 g, nur Spuren flüchtiger S., 13,94 g Extrakt nach WINDISCH, 5,17 g Invertzucker, ohne Rohrzucker, 8,77 g zuckerfreiem Extrakt u. 0,678 g Asche im 100 ccm. Alkalität der Asche = 26,4 ccm $\frac{1}{4}$ n. Lauge. Der Zucker vergor vollständig. Zur Herst. eines weinartigen Getränkes ist die Vogelbeere nicht geeignet, da sie einen abführend wirkenden Stoff enthalten soll, könnte aber einen Edelbranntwein liefern. (Chem.-Ztg. 25. 557—59. 29/6. Ökonomische Versuchsstation zu Geisenheim a./Rh.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12k. Nr. 121743 vom 9/10. 1900. [6/7. 1901].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Abtreibeapparat für Ammoniakwasser*. Bei diesem in üblicher Weise aus einzelnen Zellen zusammengesetzten Kolonnenabtreibeapparat werden die die Dampfeintrittsstutzen in den einzelnen Zellenböden abdeckenden, am unteren Rande ausgezackten Hauben, welche lösbar angeordnet sind, durch darüber liegende, in der Kolonnenwand feststellbare Stangen in ihrer Lage durch Festdrücken gegen den Zellenboden gesichert. Diese Stangen halten aber auch zugleich die lösbar angeordneten senkrechten Zwischenwände, welche in jeder Zelle angeordnet sind und der ammoniakalischen Fl. einen Zickzackweg durch jede einzelne Zelle vorschreiben, in ihrer Lage fest, indem sie sich in entsprechende, in der oberen Kante der Zwischenwände eingeschnittene Kerben legen.

Kl. 12o. Nr. 122097 vom 2/3. 1900. [6/7. 1901].

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Gewinnung der alkoholischen Bestandteile des westindischen Sandelholzöls*. Das Amyrol, wie die Sesquiterpenalkohole des westindischen Sandelholzöls genannt werden, kann in reinem Zustande und nahezu farb- u. geruchlos erhalten werden, indem man das Öl zunächst durch Alkali oder andere verseifend wirkende Agenzien verseift und dann das verseifte Öl der fraktionierten Dest. im Vakuum oder mit überhitztem Wasserdampf unterwirft. Durch dieses Verf. werden die Ester verseift und sowohl die aromatisch riechenden wie färbenden und geruchlosen Antelle des Öls (letztere bestehen hauptsächlich aus Sesquiterpenen), welche nicht aus Amyrol bestehen und im allgemeinen einen niedrigeren Kp. wie letzteres besitzen und noch unbekannt sind, zerstört (verharzt), bezw. entfernt.

Das Amyrol ist eine dem venezianischen Terpentin ähnliche, dicke, viskose, nahezu farblose Fl. von sehr schwachem, aromatischem Geruch u. etwas bitterlichem Geschmack, l. in 3—3,5 Tln. 70%ig. (Vol.) Spiritus bei 20°. Amyrol hat eine optische Drehung von ca. +25° (100 mm-Rohr) und ein D_{15}^{20} von 0,980—0,982; $K_{p_{748}}$ 299 bis 301°, $K_{p_{10}}$ 152—153°.

Beim mehrstündigen Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid tritt im Gegensatz zum *Santalol* des ostindischen Sandelholzöls (vgl. die Patentschriften 110485 u. 116815; C. 1900. II. 462 und 1901. I. 148) anstatt der Esterifizierung Wassererspaltung ein. Auch die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid ist unvollkommen, weil der gebildete Essigsäureester sich beim längeren Kochen wieder in Essigsäure und Sesquiterpen spaltet. Das Amyrol besteht wahrscheinlich aus zwei einander sehr ähnlichen Ses-

quiterpenalkoholen der Formel $C_{18}H_{26}O$, welche fast gleichen Kp. und gleiches D. besitzen, sich aber vielleicht durch die optische Drehung unterscheiden.

Kl. 12 p. Nr. 122287 vom 5/8. 1900. [10/7. 1901].

A. Michaelis, Rostock, *Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethylthiopyrazolon*. Zur Darst. von 1-Phenyl-2,3-dimethylthiopyrazolon läßt man in wss. oder alkoh. Lsg. Metallsulfide oder Sulphydrate auf 1-Phenyl-3-methyl-5-chlopyrazolonhalogenmethylate einwirken. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-thiopyrazolon, $C_{11}H_{13}N_2S$, bildet dicke, weiße Krystalle, F. 166°, mäÙsig ll. in W., ll. in A., swl. in Ä. Bildet ein schön krystallisierendes Chlorhydrat. Das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-thiopyrazolon soll in der Medizin Anwendung finden.

Kl. 22a. Nr. 122457 vom 16/1. 1900. [11/7. 1901].

Levinstein Limited, Manchester, *Verfahren zur Darstellung sekundärer Diazofarbstoffe aus Acetyl-p-amidobenzolazo- α -naphthylamin*. Wenn man Acetyl-p-amidobenzolazo- α -naphthylamin (vgl. Patentschrift 78552; Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. R. 258; C. 95. I. 717) diazotiert und mit einer der beiden Naphtholsulfosäuren R oder SCHÄFFER verbindet und hierauf die Acetylgruppe abspaltet, so entstehen Azofarbstoffe, welche Wolle in neutralem oder essigsauerm Bade tiefschwarz, licht- und waschecht färben.

Kl. 22e. Nr. 122353 vom 15/5. 1900. [6/7. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen mittels aromatischer Amidobenzylbasen*. Gewisse aromatische Basen, welche die zweiwertige Gruppe $NH-CH_2$ oder $NR-CH_2$ (worin R = Alkyl), beiderseits an aromatische Kernkohlenstoffatome gebunden, enthalten, wirken in eigentümlicher Weise verändernd auf solche Steinkohlenteerfarbstoffe ein, welche die primäre oder sekundäre Amidogruppe ein oder mehrere Male im Molekül enthalten. Solche Basen sind:

I. das o- und p-Amidobenzylanilin, deren Homologe und stickstoffalkylierte Derivate, erhältlich nach den Verf. der Patentschriften 87934 u. 104230, sowie 105797 und 108064 (vgl. C. 96. II. 952; 99. II. 950; 1900. I. 496 u. 1112);

II. der Anhydro-p-amidobenzylalkohol, Anhydro-p-amido-m-tolylalkohol, sowie die stickstoffalkylierten p-Amidobenzylalkohole;

III. diejenigen Produkte, welche entstehen a. durch die umlagernde Wirkung von Mineralsäuren auf Anhydroformaldehydanilin, auf die drei Anhydroformaldehydtoluidine und auf die sämtlichen isomeren Anhydroformaldehydylidine, oder b. durch die Wechselwirkung molekularer Mengen Formaldehyd einerseits und einer Anilinisbasis andererseits in Ggw. einer anorganischen Säure — organische SS. wirken unvollständig —, wobei unter der Bezeichnung „Anilinisbasis“ zu verstehen sind: Anilin, die drei isomeren Toluidine und die sämtlichen isomeren Xylidine. Die Basen der Gruppe III. werden gemeinhin als Amidobenzylalkohole, bezw. deren Anhydride derselben angesprochen.

Ferner erleiden eine Anzahl von Farbstoffen, welche zwar keine Amidogruppen im Molekül enthalten, den Amidofarbstoffen aber immerhin nahe stehen, unter der Einw. der oben genannten Basen tiefgreifende Veränderungen, wodurch sie in ihren tinktoriellen Eigenschaften wesentlich veredelt werden. Es sind dies diejenigen Farbstoffe, welche durch die Einw. von Alkalien mit oder ohne Anwendung von Reduktionsmitteln auf die p-Nitrotoluolsulfosäuren entstehen und gewöhnlich als Nitroso-, Nitro-, Aoxo- oder Aioderivate der Stilbendisulfosäure angesprochen werden. Im Handel sind diese Farbstoffe bekannt unter den Namen: Direktgelb, Direktorange, Mikadogelb, Mikadoorange etc.

Die praktische Ausführung des vorliegenden Verf. kann entweder mit den in Frage stehenden Farbstoffen in Substanz oder auf der Faser vorgenommen werden. Das erzielte Endresultat ist in erster Linie bedingt durch die Wahl des zu verändernden Farbstoffes, in zweiter Linie aber abhängig von der Wahl der verändernden

Basis. Endlich ist zu bemerken, daß sich hier die Veränderung weniger durch eine augenfällige Nuancenverschiebung, als vielmehr durch eine außerordentlich gesteigerte Echtheit, namentlich Säureechtheit, der veränderten Farbstoffe kenntlich macht. Die Patentschrift beschreibt die Umwandlung des Mikadoorange G sowohl in Substanz als auf der Faser mittels der in Salzsäure gelösten Base, welche entsteht, wenn man molekulare Mengen salzsaures Rohtoluidin (Mischung von o- u. p-) in wss. Lsg. mit Formaldehyd behandelt.

Kl. 39^b. Nr. 122272 vom 10/10. 99. [9/7. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung celluloidähnlicher Massen*. Der bei der üblichen Celluloiddarstellung bisher verwendete Campher, bezw. dessen Ersatzmittel, sollen nach vorliegender Erfindung ganz oder teilweise durch aromatische Sulfosäurederivate, welche sich von Chloriden, Estern und Amiden ableiten, ersetzt werden. Diese Derivate lassen sich ausdrücken durch die allgemeine Formel $R-SO_2 \cdot A$, worin R ein aromatisches Radikal, bezw. ein Substitutionsprod. eines solchen u. A entweder einen aliphatischen, bezw. aromatischen Ätherrest, wie $-O-Alkyl$ (d. h. Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols) und $-O-Alphyl$ (d. h. Rest eines ein- oder mehrwertigen Phenols); oder eine NH_2 -Gruppe, welche unsubstituiert, ein- und zweimal substituiert sein kann, bedeutet. So besitzen z. B. die aus dem Nebenprodukt der Saccharinfabrikation, dem *p-Toluolsulfochlorid*, herstellbaren Derivate wie *p-Toluolsulfosäurealkylester* (*p-Toluolsulfosäureäthylester*, *-glycerinester etc.*), *p-Toluolsulfosäurealphylester* (*p-Toluolsulfosäurephenylester*, *-kresylester etc.*), *p-Toluolsulfamide* wie *p-Toluolsulfanilid*, *-äthylanilid* u. ganz besonders *p-Toluolsulfoalkyl- und dialkylamide* die Eigenschaft, sich als Campherersatz verwenden zu lassen. Auch *p-Toluolsulfochlorid* ist als solcher verwendbar, wo Metallteile und dergl. nicht in Anwendung kommen.

Kl. 39^b Nr. 122273 vom 24/12. 99. [8/7. 1901].

Reuben Hilton Chase, London, *Verfahren zur Herstellung eines als Zusatz zu Kautschuk dienenden Stoffes*. Langsam trocknende vegetabilische Öle, wie Raps- und Rübsamenöl werden mit gepulvertem Graphit vermischt, worauf man unter Erhitzung gleichzeitig Schwefelsäure u. Schwefelchlorür zugeibt. Die Schwefelsäure soll dabei teilweise verseifend auf das Öl wirken, und das so verseifte Öl soll durch sorgfältiges Rühren rasch und fein zerteilt werden, so daß das Schwefelchlorür leicht Zugang zu den einzelnen Teilchen des verseiften Öles findet. Es wird hierdurch ermöglicht, den Schwefelchlorürverbrauch, der früher 20% betrug, auf 5% herabzubringen.

Kl. 53i. Nr. 122168 vom 1/9. 1900. [11/7. 1901].

Force Société anonyme, Auvers (Belgien), *Verfahren zur Gewinnung des Protoplasmas der Hefe*. Man führt die Behandlung der Hefe mit Gummi arabicum, Chlornatrium, Natriumcarbonat oder einer anderen, die Hefe verflüssigenden Substanz bei niedriger Temperatur in der Weise aus, daß die in Gärung befindliche Mischung aus genannten Substanzen und Hefe von Zeit zu Zeit mit einer neuen Menge Hefe vermischt wird. Es kann so mit einer geringen Menge des Verflüssigungsmittels eine große Menge Hefe verarbeitet werden.

Kl. 78c. Nr. 122151 vom 6/1. 1900. [8/7. 1901].

Charles Girard, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Pikraten*. Die übliche Darst. der Pikrate durch Umsetzung oder durch Absättigen einer wss. Pikrinsäurelsg. bietet große Explosionsgefahren. Dicselben werden vermieden, wenn man eine ölige Lsg. von Pikrinsäure mit dem betreffenden Oxyd oder Carbonat versetzt. Die letzteren können auch ersetzt werden durch ein fettsaures Salz des betreffenden Metalles, wobei sich die durch die Pikrinsäure freiwerdende Fettsäure im Öl löst. Sogleich bei Beginn des Zumischens der Base setzt die Rk. ein, und es schießt Pikrat in feinen Nadeln mit der charakteristischen Färbung aus. Es empfiehlt sich, nicht weniger als 5 kg Öl auf 10 kg Pikrinsäure zu nehmen.

Schluss der Redaktion: den 8. Juli 1901.