

## Apparate.

Neue Laboratoriumsapparate, 1. *Gaswaschflaschen nach Wetzel*. (Fig. 19.) Die Neuerung besteht in der Anbringung mehrerer Glasteller, wodurch sich die Wirkungsweise der gewöhnlichen Gaswaschflaschen noch erheblich verstärken läßt. — 2. *Mörser zur Natriumamalgambereitung nach Wetzel*, Fig. 20, besteht aus einem tiefen Porzellanmörser, dessen Pistill am unteren Ende mit einer dreieckigen Vertiefung versehen ist, in welche man bei der Darst. die Natriumstücke steckt. Beim Eintauchen des Pistills in das Quecksilber erfolgt die Rk. unter der Oberfläche, und es findet daher keine Entzündung statt. Das hergestellte Amalgam zeichnet sich

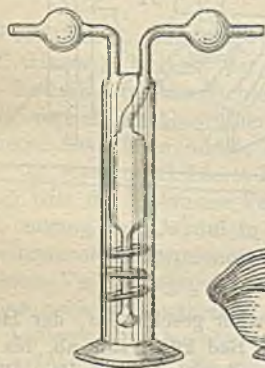


Fig. 19.

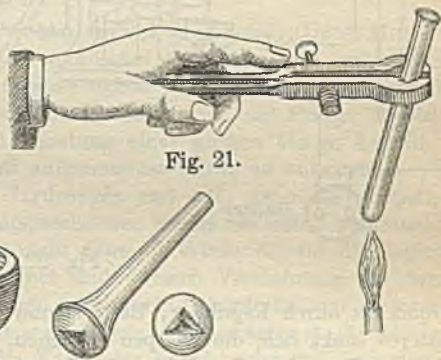


Fig. 21.

Fig. 20.

durch große Reinheit (oxydfrei) und gleichmäßige Zus. aus. — 3. *Reagierglashalter nach Frank*. (Fig. 21.) Die Reagiergläser werden durch eine an der Seite befindliche Feder fest gehalten. Die Apparate sind durch MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W., zu beziehen. (Chem.-Ztg. 25. 566. 3/7.) Woy.

S. W. Young, *Ein elektrisch zu erhitzender und elektrisch zu kontrollierender Thermostat*. Der App. (Fig. 22) besteht hauptsächlich aus 4 Tln., dem Bad, der Heizvorrichtung, dem Unterbrecher und dem Regulator. Das Bad kann beliebige Form haben und entspricht in seiner Anordnung dem des gebräuchlichen OSTWALD'schen Thermostaten. Als Heizvorrichtung eignen sich besonders für niedrige Temperaturen Glühlampen, welche auf einem viereckigen Brett befestigt u. mit einem Kasten aus Asbestpappe A umgeben sind, um die Hitze zusammen zu halten. Als Unterbrecher kann man einen gewöhnlichen telegraphischen Taster benutzen. Die Unterbrechung geschieht bei P, wenn der Hebel sich senkt.

Der Regulator endlich ist eine modifizierte Form des gewöhnlichen Gasregulators. In dem Rohr S befindet sich ein Korkstempel, welcher mit dem Eisen- oder Platindraht W verbunden ist. Der ganze Raum des Regulators unter dem Stempel

ist mit Quecksilber gefüllt, ebenso befindet sich über dem Stempel noch eine Schicht Quecksilber. Man erreicht so eine Verb. des Quecksilbers im Regulator mit der Batterie u. kann ferner durch Heben u. Senken des Stempels die Höhe des Quecksilbers im Kapillarrohr *T* beliebig regulieren. Der Draht *R* kann in *T* in jeder Höhe eingestellt werden.

Man stellt das Bad über die Heizvorrichtung und den Regulator in das Bad. Der Strom geht zunächst durch die Lampen, welche das Bad erwärmen. Dadurch erwärmt sich auch das Quecksilber und Toluol in dem Regulator und dehnt sich in dem Kapillarrohr *T* aus, bis der Kontakt mit dem Draht *R* hergestellt ist. Nun ist

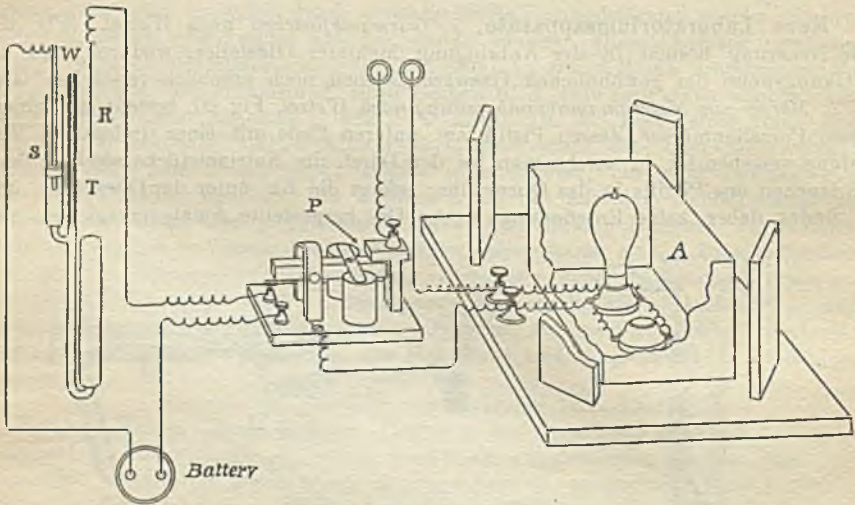


Fig. 22.

der Stromkreis durch Regulator, Batterie und Unterbrecher geschlossen, der Hebel des letzteren senkt sich, die Lampen erlöschen, und das Bad kühlt sich ab, bis der Kontakt von *R* u. dem Quecksilber in *T* wieder unterbrochen ist. Auf diese Weise bleibt die Temperatur innerhalb von  $\frac{2}{100}$ — $\frac{3}{100}$  Grad konstant, und es eignet sich daher der App. besonders für biologische Laboratorien. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 327—30. 20/6. [3/4.])  
FAHRENHORST.

## Anorganische Chemie.

W. Manchot u. J. Herzog, *Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff*. I. Die Oxydation des Kobaltcyanürs. Die Vers. erstreckten sich auf die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Sauerstoffaufnahme, wobei der Sauerstoff unter konstantem Drucke stand. Durch letzteren Umstand, wie durch Konstanthaltung der Temperatur und lebhaft Durchmischung der Flüssigkeit mit dem Gase wurde die Bedingung für konstante Konzentration des Sauerstoffs hergestellt. Zum Schütteln wurde der früher (LIEBIG'S Ann. 316. 318) beschriebene Apparat benutzt. Die nach dem Gesetz für Vorgänge erster Ordnung aus der Volumabnahme des Gases berechneten Konstanten stimmen besser als die für Vorgänge zweiter Ordnung geltenden. Die ersteren zeigen zwar in den späteren Stadien eines Versuchs eine Abnahme; doch wird diese Abweichung mit der Erscheinung in Zusammenhang gebracht, daß auch das entstehende

Wasserstoffperoxyd oxydierend einwirkt. Der Vorgang der Oxydation des Kobaltcyanürs ist nach den Verss. bimolekular. Auf Grund der früheren Ansicht (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1742; C. **1900**. II. 165) über die B. des Wasserstoffperoxyds folgern die Vf., dafs der Vorgang, dessen Geschwindigkeit verfolgt wurde, die Zers. des W. durch Kobaltcyanür sei, unter der Annahme der steten Überführung des Wasserstoffs durch Sauerstoff in  $H_2O_2$ . Möglicherweise ist auch die B. eines Kobaltperoxyds in Betracht zu ziehen, doch müfste, wenn der Sauerstoff ausschliesslich dazu verbraucht würde, der Vorgang wenigstens trimolekular sein.

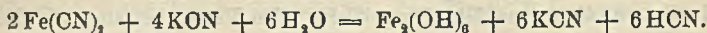
II. Die Oxydation des Eisenoxyduls. Die Verss. betrafen die Oxydation von Ferrooxalat, -tartrat und -citrat durch Luftsauerstoff. Besonders beim Oxalat zeigen die „Konstanten“ einen starken Gang, und auch bei den anderen Salzen zeigen sich unaufgeklärte Unregelmäßigkeiten. Da sich herausstellte, dafs bei dieser Rk. Sauerstoff aktiviert wurde, wurde bei den folgenden Verss. arsenige S. als Acceptor zugesetzt. Die Verss. mit Tartrat u. Citrat ergaben in der That eine bessere Übereinstimmung der monomolekularen Konstanten, während die bimolekularen einen ausgesprochenen Gang zeigen. Eine zureichende Erklärung der Autooxydation, bei der kein Wasserstoffperoxyd gebildet wird, kann bislang nicht gegeben werden, wenn auch einige Vermutungen ausgesprochen werden. Die Unters. wird fortgesetzt. (Z. anorg. Ch. **27**. 397—419. 10/7. [April.] Göttingen. Chem. Inst.) BÖTTGER.

W. Manchot, *Über Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul*. (Unter Mitwirkung von F. Glaser.) Die bei der Oxydation alkalischer Ferrotartrat- u. -citratlösungen durch Luftsauerstoff beobachteten Unregelmäßigkeiten (siehe vorhergehendes Ref.), die auf vermehrter Absorption beruhen, führten zu Verss., die Frage, ob sich ein Superoxyd des Eisens bildet, durch Anwendung einer grossen Menge Arsenit, wodurch der gesamte aktivierte Sauerstoff aufgenommen wird, zu entscheiden. Thatsächlich tritt die rotbraune Farbe des Hydroxyds erst auf, wenn die doppelte der dem Übergang von Oxydul in Oxyd entsprechenden Menge Sauerstoff verbraucht ist. Die gefundenen Absorptionen erreichen nicht ganz die Werte, die für die Aufnahme von einem Verbindungsgewicht O berechnet sind. Durch Vermehrung des Arsenits war eine gröfsere Annäherung zu erreichen, die direkte Oxydation der arsenigen S. durch Luftsauerstoff konnte durch Anwendung von Kaliumcarbonat für Hydroxyd eingeschränkt werden. Es ist durch die Verss. der Beweis erbracht, dafs das Verhältnis des aktivierten zu dem für die B. des Eisenoxyds verbrauchten Sauerstoffs 1 : 1 ist, dagegen scheint kein Wasserstoffperoxyd zu entstehen, sondern primär das Superoxyd  $FeO_2$ . Zum Schlusse weist der Vf. auf den mutmaßlichen Zusammenhang hin, den diese Beobachtung mit der physiologischen Bedeutung des Eisens und mit natürlichen Verwitterungsvorgängen hat. Auch für Chromverbb. ist der qualitative Nachweis der Sauerstoffaktivierung erbracht. Verss. mit Mangan sind im Gange. (Z. anorg. Chem. **27**. 420—31. 10/7. [April.] Göttingen. Chem. Inst.) BÖTTGER.

G. Carrara, *Bezüglich des Hydrats des Sulfurylchlorids und seiner unveränderten Lösung in Wasser*. Gegenüber v. BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 736; C. **1901**. I. 878) betont Vf., dafs unter den Bedingungen, unter denen er und ZOPPELLARI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. I. 190; C. **94**. I. 992) die Zers. des Sulfurylchlorids studiert, ein krystallinisches Hydrat sich nicht hat bilden können; und dafs ein solches auch im flüssigen Zustand existiert, haben v. BAEYER u. VILLIGER bisher nicht bewiesen. — Nach diesen Autoren soll sich fernerhin das Sulfurylchlorid anfangs unverändert in W. lösen und erst allmählich mit demselben umsetzen. Dem kann Vf. durchaus nicht beistimmen, da, wenn man Sulfurylchlorid mittels eines Luftstromes mit W. von  $0^\circ$  durchschüttelt, rasch filtriert und bei derselben Temperatur Acidität und elektrische Leitfähigkeit bestimmt, diese

Konstanten unverändert dieselben bleiben, ob man die Messungen sofort unmittelbar nach dem Abscheiden des Sulfurylchlorids oder nach kurzem Erhitzen auf 70° und darauffolgendem Abkühlen oder nach zweitägigem Stehen der Fl. bei gewöhnlicher Temperatur ausführt. (Gaz. chim. ital. 31. I. 450—52. 3/7. [1/6.]) ROTH.

**J. Matuschek**, *Über den Einfluss des Sonnenlichtes auf Lösungen von gelbem Blutlaugensalz in Wasser.* (Vgl. S. 171.) Wss. Lsgg. des gelben Blutlaugensalzes zersetzen sich durch Sonnenbelichtung nach der Gleichung:



Die Mengen des ausgeschiedenen  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  nehmen in derselben arithmetrischen Reihe zu, wie die Konzentrationen der Lsgg. abnehmen. (Chem.-Ztg. 25. 565—66. Trautenau.) WOY.

**D. Dobrosserdow**, *Über Doppelsalze des Quecksilberjodids mit Nickel- u. Kobaltjodid.* Durch Zusammenbringen der Komponenten und Verdunstenlassen der Lsg. im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht die Verbindung  $\text{NiJ}_2 \cdot 2\text{HgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , schmutziggrüne, hygroskopische Prismen, welche durch Einw. von W. oder durch Reiben  $\text{HgJ}_2$  abscheiden, ll. in Aceton u. Ä. bildet zwei Schichten. Durch anhaltendes Trocknen scheint sich die wasserfreie Verb. zu bilden. Aus der Mutterlauge kristallisiert die Verbindung  $\text{NiJ}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Graugrüne Krystalle, welche durch W. nicht zers. werden. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben obigen.

Auf die gleiche Weise und mit analogen Eigenschaften wurde die Verbindung  $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{HgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Farbe u. Habitus an Chromalaun erinnernd. Die der Nickelverb. entsprechende Verbindung  $\text{CoJ}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde nicht rein erhalten, die Prüfung ergab stets eine teilweise Zers. durch W. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 303—10. 14/6. Kasan. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

**S. Tanatar**, *Wismutsuboxyd.* Die Darst. dieses Stoffes gelang dem Vf. durch Zersetzen von basischem Wismutoxalat,  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , welches durch Digerieren von 100 g Wismutoxyd mit einer heißen Lsg. der berechneten Menge Oxalsäure, Eindampfen der Lsg. zu einem dicken Brei, Absaugen u. Trocknen bei 140° gewonnen wurde. Die Zers. wurde durch Erhitzen in einer Verbrennungsröhre ausgeführt, das rückständige Suboxyd in einem Strome von Kohlendioxyd erkaltet gelassen. Das beim Erhitzen aufgesammelte Gas enthielt in einem Falle nur 1,7 Volumprocente Kohlenoxyd. Das Suboxyd stellt ein schwarzes, im trockenen Zustande an der Luft beständiges Pulver dar. In Berührung mit W. zersetzt es sich langsam, rascher in h. W.; es ist ein starkes Reduktionsmittel.  $D^{19}$  ist 7,153—7,201. Für ein Gemisch von Oxyd u. Metall berechnet sich D. zu 8,653. Durch thermochemische Messungen bei der Lsg. in doppeltnormaler HCl läßt sich zeigen, daß 3 BiO 23,876 Cal.,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dagegen 35,630 Cal., also 11,814 Cal. mehr entwickelt. — Beim Erhitzen im Kohlendioxydstrome über den Schmelzpunkt geht das Suboxyd in ein graues, anscheinend einheitliches Pulver über, welches die D. 8,552 hat und beim Auflösen in HCl die Wärmetönung des Oxyds giebt. — Ausser dieser Verb. hat der Vf. durch Erhitzen des Oxalats,  $\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , ein schwarzes Pulver von der Zus.  $\text{Bi}_2\text{O}$  gewonnen, mit der  $D^{19}$  8,356, welches sich jedoch als ein Gemisch von Suboxyd und Metall erwies. Gewisse Oxalate, die durch Fällen saurer Wismutnitratlsgg. mit Ammonoxalat erhalten werden, liefern Zersetzungsprodd., die beim Behandeln mit HCl bis 80% Metall ergeben. (Z. anorg. Ch. 27. 437—41. 10/7. [12/4.] Odessa. Chem. Lab. d. Neuruss. Univ.) BÖTTGER.

**S. Tanatar**, *Kadmiumquadrantozyd.* Diesen Stoff, über den in der Litteratur unvollständige und widersprechende Angaben bestehen, hat der Vf. durch langsame

Zers. von Kadmiumoxalat in einer Verbrennungsröhre bei niedriger Temperatur dargestellt. Durch einen raschen Strom von Kohlendioxyd wird die Verunreinigung durch Metall verhindert. Das Quadrantoxyd stellt ein grünes Pulver dar, dessen Zus. durch Bestimmung des beim Lösen in halbnormaler Schwefelsäure und in Ammoniak bleibenden Kadmiums und durch Ermittelnug der Gewichtszunahme beim Übergang in Oxyd festgestellt wurde.

Aus thermochemischen Beobachtungen beim Lösen des Quadrantoxys, resp. des Oxyds in HCl ergibt sich für äquivalente Mengen ein Unterschied von rund sieben Kalorien. Das erstere giebt 13,907, das letztere 20,300 Kalorien, woraus folgt, daß der Zerfall des Suboxyds in Oxyd und Metall unter Verbrauch von Wärme erfolgt. Die  $D^{10}$ . des Quadrantoxys ist 8,207—8,177. Beim Erhitzen im Kohlendioxydstrome verwandelt sich das Suboxyd in ein gelbbraunes Pulver, welches nach der Gewichtszunahme beim Oxydieren und nach dem in S. unlöslichen Metall als ein Gemenge von Metall und Oxyd anzusehen ist. Zwar kann durch Behandlung mit Hg in der Kälte das Metall nicht entzogen werden, doch hält Vf. dieses Verhalten für kein unbedingt beweiskräftiges, jedenfalls für ein weniger entscheidendes Kriterium zur Lösung dieser und ähnlicher Fragen. (Z. anorg. Chem. 27. 432—36. 10/7. [31/3.] Odessa. Chem. Lab. d. Neuruss. Univ.) BÖTTGER.

## Organische Chemie.

**N. Demjanow**, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Propylen und über das Propylnitrosit*. Leitet man durch ein Gefäß mit Ä. gleichzeitig Propylen, aus Propylenbromid und Zinkstaub dargestellt, und Stickoxyde, die durch Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf  $\text{As}_2\text{O}_3$  gewonnen werden, so erhält man eine weiße, in h. A. und Ä. wl. Substanz. Nach dem Umkrystallisieren derselben aus h. Essigester erhält man das *Propylnitrosit*,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ , in wohlausgebildeten, kurzen Prismen vom F. 119—120°. Die Verb. löst sich durch Zinn und Salzsäure zu *Propyldiamin* reduzierend. Dasselbe wurde durch das salzsaure Salz,  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ , welches aus A. u. Ä. umkrystallisiert, den F. 218—219° zeigt, und ferner durch das Platinchloriddoppelsalz,  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ , identifiziert. Zum Schluß weist der Vf. auf den Einfluß hin, welchen die chemische Konstitution der verwendeten KW-stoffe auf die B. von Nitrositen oder Nitrosaten hat. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 275—79. 14/6. Moskau. Lab. d. landw. Inst.) LUTZ.

**Hermann Matthes**, *Beiträge zur Kenntnis der Alkoholbasen*. (2. Abhandlung.) Vf. berichtet in dieser Abhandlung über einige Glieder der tertiären Monoäthanolaminreihe.

*Dipropyläthanolamin*,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . B. aus molekularen Mengen Diisopropylamin, Äthylenoxyd und W. bei 9°; farbloses, stark basisches, ammoniakalisch riechendes u. bei Zimmertemperatur etwas flüchtiges Öl,  $Kp_{718}$ . 195—196°,  $D^{20}_4$ . 0,8576,  $n_D^{20} = 1,4402$ , wl. in W., zll. in A. u. Ä. Pikrolonat, rautenförmige Blättchen, F. 128 bis 130°; Pikrat, hellgelbe rhombische Tafeln, F. 80—82°.

*Äthanoläisobutylamin*,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . B. unter Verwendung von Diisobutylamin gleich derjenigen des niederen Homologen. Wasserbelles, charakteristisch durchdringend riechendes, etwas flüchtiges Öl,  $Kp_{718}$ . 213—214°,  $D^{20}_4$ . 0,8407,  $n_D^{20} = 1,4355$ , wl. in W. Pikrolonat, hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 134—135° (Zers.); Pikrat, hellgelbe sechseckige Prismen, F. 123—125°. Chloraurat, sternförmig angeordnete Rhomben, F. 86—88°.

*Diisoamyläthanolamin*,  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . B. aus molekularen Mengen Diisoamylamin und Äthylenoxyd bei 150°; wasserhelles, leicht bewegliches, wenig flüchtiges Öl,  $Kp_{718}$ . 247—248°,  $D^{20}_4$ . 0,8402,  $n_D^{20} = 1,4435$ , swl. in W. Pikrolonat,

hellgelbe sechsseitige Blättchen (aus verd. A.), F. ca. 88°; Pikrat ölig. (LIEBIG's Ann. 316. 311—17. 18/6. [25/2.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

**Giacomo Ponzio**, *Einwirkung von Salpetersäure auf die sekundären Alkohole*. In RICHTER's Lehrbuch der organischen Chemie (6. Aufl. 1900. I. 174) findet sich angegeben, daß sekundäre Alkohole mit HNO<sub>3</sub> Dinitrokohlenwasserstoffe liefern. So soll Diäthylcarbinol, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHOH, Dinitropropan geben, während in Wirklichkeit Dinitroäthan entsteht. Die gleichfalls im RICHTER (l. c.) sich findende Angabe, daß Dinitropropan aus Diäthylketon erhalten werden kann, beruht offenbar auf einem Druckfehler, weil auf S. 233 es richtig heißt, daß Diäthylketon, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CO, Dinitroäthan, CH<sub>3</sub>CH(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, liefert. Im Anschluß an frühere gemeinsam mit FILETI unternommenen Unters. (vgl. Gaz. chim. ital. 25. I. 233; 27. I. 255; 28. II. 262; J. pr. Chem. [2] 51. 498; 55. 186; 58. 362; C. 95. II. 24; 97. I. 972; 98. II. 965) hat Vf. in der früher (l. c.) angegebenen Weise HNO<sub>3</sub>, D. 1,38, auf sekundäre AA. einwirken lassen. Dieselben geben dann als Hauptprodd., was CHANCEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 94. 399) entgangen,  $\alpha$ -Diketone neben Dinitrokohlenwasserstoffen.

Methyläthylcarbinol, sekundärer Butylalkohol, CH<sub>3</sub>·CHOH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, 20 g dieses nach WAGNER (LIEBIG's Ann. 181. 261) bereiteten A., Kp. 98—99°, ergab mit HNO<sub>3</sub> *Diacetyl*, dessen Menge als *Dioxim*, CH<sub>3</sub>·C(NO<sub>2</sub>H)·C(NO<sub>2</sub>H)·CH<sub>3</sub>, F. 234° unter teilweiser Sublimation, isoliert, 2 g betrug, und *Dinitroäthan*, 0,1 g in Form seiner *Kaliumverb.* CH<sub>3</sub>CK(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, die sich am Lichte rot färbt. — In analoger Weise ergab *Diäthylcarbinol*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CHOHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Kp. 113—114°, aus Diäthylketon nach der Methode von WISLICENUS (LIEBIG's Ann. 219. 309) bereitet, (20 g) *Acetylpropionyl*, resp. 2 g seines *Dioxims*, CH<sub>3</sub>·C(NO<sub>2</sub>H)·C(NO<sub>2</sub>H)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, aus wss. A. Krystalle, F. 172—173°, und *Dinitroäthan*, resp. 0,2 g seiner *Kaliumverb.* — Das aus Methylbutylketon erhaltene *Methylbutylcarbinol*, CH<sub>3</sub>·CHOH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, Kp. 139,5° (auf 0° bezogen), lieferte (20 g) *Acetylbutyryl*, resp. 2,5 g seines *Dioxims*, CH<sub>3</sub>·C(NO<sub>2</sub>H)·C(NO<sub>2</sub>H)·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, aus A. Krystalle, F. 170—171°, und *Dinitrobutan*, resp. 0,8 g seiner *Kaliumverb.* CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CK(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, aus A. glänzende gelbe Blättchen. — Das nach FREUND u. SCHÖNFELD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3350) aus dem Ricinusöl gewonnene *Methylhexylcarbinol*, CH<sub>3</sub>CH(OH)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, Kp. 176 bis 177°, ergab (20 g) *Acetylcaproyl*, d. h. 2 g seines *Dioxims*, CH<sub>3</sub>·C(NO<sub>2</sub>H)·C(NO<sub>2</sub>H)·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, aus wss. A. Krystalle, F. 170—171°, und *Dinitrohexan*, resp. 1 g seiner *Kaliumverb.* CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CK(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, aus A. glänzende, gelbe Blättchen. (Gaz. chim. ital. 31. I. 401—6. 3/7. [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

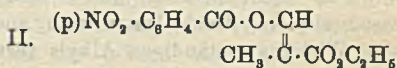
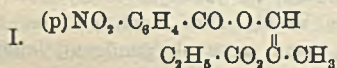
**Giacomo Ponzio**, *Über die symmetrischen  $\alpha$ -Diketone der Fettreihe*. (Vgl. vorst. Ref.) Die bisher unbekannteren höheren s.  $\alpha$ -Diketone, das Dipropionyl, Dibutyryl etc., erhält man nach Vf. durch Einw. von HNO<sub>3</sub> auf die entsprechenden Ketonalkohole R·CO·CHOH·R. Die s.  $\alpha$ -Diketone sind gelbe Fll., leichter als W., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, unzers. siedend und dabei in einen gelben Dampf von diacetylartigem Geruch übergehend.

I. Dipropionyl, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Man verwandelt das *Propionylchlorid* zunächst mittels Natrium in äther. Lsg. in das *Dipropionat* des *Diäthylacetylenglykols* und dieses mittels einer wss. KOH-Lsg. (vgl. BASSE u. KLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1217; C. 98. II. 13) in *Propionin*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CHOH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. Letzteres giebt mit HNO<sub>3</sub>, D. 1,37, das *Dipropionyl*, das durch Behandlung zunächst mit Hydroxylaminchlorhydrat und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sodann mit neuem Hydroxylaminchlorhydrat und überschüssigem NaOH vollständig in das entsprechende *Dioxim* verwandelt wird. Dieses fällt auf Zusatz von verd. HCl als weiße M. aus. Aus Bzn. weiße, glänzende Nadeln, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>·C(NO<sub>2</sub>H)·C(NO<sub>2</sub>H)·C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>, F. 185° unter teilweiser Sublimation, l. in A. und Ä., wl. in k. Bzn., in Chlf. und Wasser, unl. in PAc. —

II. Dibutyryl,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Man erhält es in analoger Weise, wie das Dipropionyl, aus dem Butyrylchlorid durch Umwandlung in das Dibutyrat des Dipropylacetylen glykols, bezw. das Butyroin,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ . Daneben entsteht in sekundärer Rk. in geringer Menge Dinitropropan, zu dessen Isolierung man das Wasserdampfdestillat mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  behandelt, mit HCl ansäuert, mit Ä. extrahiert und den Ätherextrakt mit pulverförmigem KOH versetzt. Das Dinitropropankalium,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{K}$ , krystallisiert aus A. in gelben Blättchen. — Dioxim des Dibutyryls,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ . Aus Benzin lange, glänzende, feine Nadeln, F.  $175^\circ$ , l. in A. und Ä., unl. in W. und in PAe. — Dibutyryloxazon,  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4$ , aus A. gelbliche Prismen, F.  $137^\circ$  (vgl. BASSE u. KLINGER, l. c.). — III. Diisobutyryl,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Isobutyrylchlorid durch Überführung in Diisobutyrat von Diisopropylacetylen glykol u. in Isobutyroin. Sein Dioxim,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ , krystallisiert aus Bzn. in weissen Nadeln, F.  $163-164^\circ$  unter teilweiser Sublimation, l. in A. und Ä., unl. in W. und PAe. — IV. Diisovaleryl,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Isovalerylchlorid durch Überführung in Diisovaleriat des Diisobutylacetylen glykols, bezw. in Isovaleroin. Sein Dioxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ , krystallisiert aus Bzn. in weissen, glänzenden Nadeln, F.  $195^\circ$  unter teilweiser Sublimation, l. in A. und Ä., unl. in W. und PAe. — Beim dreistündigen Erhitzen des Diketons mit überschüssigem Phenylhydrazin auf  $150^\circ$  bildet sich das entsprechende Osaxon,  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4$ , F.  $163-164^\circ$ , das bereits von BASSE und KLINGER erhalten worden. (Gaz. chim. ital. 31. I. 456—63. 3/7. [März.] Turin. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH.

Wilhelm Wislicenus u. Charles L. Wolff, *Über geometrisch isomere Abkömmlinge des Formylpropionsäureesters*. Frühere Unters. ergaben, daß Formylphenylessigester (LIEBIG's Ann. 312. 38; C. 1900. II. 566) und Formylessigester (LIEBIG's Ann. 316. 18; C. 1901. I. 1274) Acyl-(Benzoyl-)derivate der beiden geometrisch isomeren Enolformen liefern. Obwohl ähnliche Verhältnisse auch beim Formylcampher gefunden worden sind, so geben scheinbar doch nicht alle Formylverb. unter den gleichen Umständen isomere Benzoate; wenigstens erhielten Vff. sowohl beim Formylbenzylcyanid,  $\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} : \text{CHO} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ , als auch beim Formylbernsteinsäureester nur je ein einziges Benzoat. Analog den zuerst erwähnten Estern verhält sich aber wieder der Formylpropionsäureester, dessen Na-Verb.,  $\text{CH}(\text{ONa}) : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , mit p-Nitrobenzoylchlorid in trockenem, alkoholfreiem Ä. unter Kühlung das  $\alpha$ -p-Nitrobenzoat des Formylpropionsäureesters (I.), F.  $120-121^\circ$ , liefert. In kleiner



Menge ist dieses unzers. destillierbar, beim Erhitzen auf  $240-250^\circ$  im Einschlußrohr wandelt es sich in das bei  $140-142^\circ$  schmelzende  $\beta$ -p-Nitrobenzoat des Formylpropionsäureesters (II.) um, das man auch direkt erhält, wenn die k. wss., mit wenig Alkali versetzte Lösung der Na-Verb. mit fein gepulvertem p-Nitrobenzoylchlorid anhaltend geschüttelt wird. Das  $\beta$ -Nitrobenzoat zers. sich nicht wesentlich beim Erhitzen auf  $240-250^\circ$ . (LIEBIG's Ann. 316. 333—36. 18/6. Würzburg. Chem. Lab. der Univ.)

HELLE.

A. Nastjukow, *Untersuchungen über Oxycellulosen*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 310—14. — C. 1901. I. 932.)

DAUGE.

N. Demjanow u. M. Luschnikow, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethylenmethylamin und über ein Dibromid des Tetramethylenmethans*. Das Ausgangsmaterial, Tetramethylenmethylamin, wurde durch Kombination der Methoden von PERKIN (J. Chem. Soc. London 75. 921; C. 99. II. 824) u. FREUND u. GUDE-

MANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2692) hergestellt. Das salzsaure Salz des Amins behandelt man mit einer Lsg. von  $\text{NaNO}_2$ , u. hierauf mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Den sich bei der Reaktion entwickelnden Kohlenwasserstoff fängt man in Brom auf. Hierbei bildet sich ein *Dibromid des Tetramethylenmethans*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$ , vom  $\text{Kp}_{750}$ . 191 bis 192°; farblose Fl. mit einem an Äthylenbromid erinnernden Geruch. — Der nach der Entw. des KW-stoffs verbleibende Rückstand wird mit Ä. extrahiert und hat einen  $\text{Kp}_{737}$ . 132—136°; er enthält hauptsächlich, seinen Rkk. nach, einen primären A., der wahrscheinlich mit dem von W. H. PERKIN jun. (J. Chem. Soc. London 79. 329; C. 1901. I. 776) dargestellten Tetramethylencarbinol identisch ist. Die Rk. soll näher studiert werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 279—83. 14/6. Moskau. Lab. d. landw. Inst.)

LUTZ.

Eugen Bamberger u. Adolf Rising, *Einfluss von Methyl auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Arylhydroxylamine*. Um den Einfluss im Benzolkern sich befindender Methylene auf die Geschwindigkeit der Rk., die beim Zusammentreffen alkoh. Lsgg. von Arylhydroxylaminen und Nitrosoarylen stattfindet (BAMBERGER und RENAULD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2278; C. 97. II. 1050), zu bestimmen, haben Vff. eine Reihe mono-, di- und trimethylierter Arylhydroxylamine auf die entsprechenden Nitrosokohlenwasserstoffe wirken lassen. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, dass der alkoh. Lsg. des Nitrosoaryls ( $\frac{1}{300}$  Mol.) eine ebensolche des Arylhydroxylamins ( $\frac{1}{300}$  Mol.) zugefügt wurde; von Zeit zu Zeit wurden der Lsg., deren Temperatur man konstant hielt, kleine Mengen entnommen u. nach Zusatz von W. auf ihr Verhalten gegen FEHLING'sche Lsg. geprüft. Obwohl die Vff. exakte Geschwindigkeitsmessungen nicht angestellt haben, konnten sie aus ihren Verss. doch die zwischen der Stellung des Methyls und der Reaktionsgeschwindigkeit bestehende Beziehung deutlich erkennen; danach reagieren die  $\text{CH}_3$ -freien und die m-methylierten Verbindungen gleich oder doch annähernd gleich schnell, die p-methylierten außerordentlich viel langsamer und noch etwas langsamer die o-methylierten. Zur Kontrolle dieser Ergebnisse wurde eine Reihe polymethylierter Hydroxylamino- und Nitrosoaryle einer vergleichenden Unters. unterzogen, aus der sich nicht nur ergeben hat, dass der antireaktive Charakter o-ständiger Methylene durch den Hinzutritt p-ständiger verstärkt, sondern auch dass die bezeichnete Wirkung p-ständiger Methylene teilweise durch m-ständige aufgehoben wird. Das di-o-methylierte 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin reagiert mit 2,6-Dimethylnitrosobenzol bei mehrstündiger Digestion bei etwa 15° nicht merkbar, und ebenso verhält sich das Mesitylhydroxylamin zum Nitrosomesitylen. Doch lassen sich auch diese Verbb. zum Nachweis der nachteiligen Wirkung p-ständiger Alkyls verwenden, wenn man sie genügend lange bei erhöhter Temperatur aufeinander reagieren lässt; im ersten Falle entstehen geringe Mengen 2,6-Axoxymethylol, strohgelbe Nadeln (aus A.), F. 88,5—89°, während im anderen Falle Axoxymesitylen selbst in Spuren nicht nachzuweisen war.

Das aus diesen Verss. zu folgernde, sterisch nicht wohl zu erklärende Ergebnis, dass geschwindigkeitshemmende Wirkungen nicht nur von o-, sondern auch von p-ständigen Methylgruppen ausgehen können, dass o- und p-Stellung sich bei gewissen Rkk. auch in dynamischer Beziehung gleichartig und verschieden von der m-Stellung verhalten, wurde durch weitere Unterss. über die Rk. zwischen Arylhydroxylaminen und Diazobenzol (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 103; 30. 2280; C. 96. I. 486; 97. II. 1050) bestätigt. Um vergleichen zu können, wurden äquivalente Mengen mono-, di- u. trimethylierter Arylhydroxylamine, in A. gel., der berechneten Menge einer auf 0° abgekühlten Benzoldiazoniumchloridlsg. hinzugefügt. Nach längerem Verweilen des Gemisches in schmelzendem Eise wurden die Ausscheidungen abgesaugt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Phenyl- und m-Tolylhydroxylamin erzeugen so mit Diazobenzol in kürzester Frist und fast quantitativ analysenreines



Azohydroxyamid; die p-methylierte Base gibt weniger, die o-methylierte noch geringere Ausbeute. Von den dimethylierten Hydroxylaminen geben diejenigen der o-m-Stellung ( $\text{NHOH} : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 5$  u.  $1 : 2 : 3$ ) ziemlich geringe, dasjenige der o-p-Stellung ( $\text{NHOH} : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$ ) noch viel kleinere, und das di-o-methylierte ( $\text{NHOH} : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 6$ ) fast gar keine Ausbeute an reinem Reaktionsprod. Die o-o-p-trimethylierte Base ( $\text{NHOH} : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4 : 6$ ) liefert kein Azohydroxyamid mehr.

Auch aus diesen Verss. scheint hervorzugehen, daß m-ständige Methyl- den antireaktiven Einfluß der p-ständigen teilweise kompensieren.

Die Phenylazohydroxyamide schmelzen sämtlich unter Zers., u. zwar wechselnd mit der Heizgeschwindigkeit; sie besitzen schwach saure Eigenschaften u. geben mit alkoh. Kupferacetatlsg. charakteristisch gefärbte Kupfersalze. Gemeinsam ist ihnen die tiefblaue Farbenreaktion, die durch Zusatz von ganz wenig  $\text{FeCl}_3$  zur alkoh. Lsg. der Arylazohydroxyamide hervorgerufen wird.

Folgende Arylazohydroxyamide werden genau beschrieben. *Phenylazohydroxy-ortho-luid* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1677; C. 99. II. 190). — *Phenylazohydroxy-m-toluid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}^1(\text{OH}) \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , strohgelbe, dünne Nadeln, F. 125,5°. — *Phenylazohydroxy-p-toluid*, schwach citronengelbe, seidglänzende Nadelchen, F. 124°. — *Phenylazohydroxy-2,5-dimethylanilid*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}^1(\text{OH}) \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , hellgelbe, seidglänzende Nadelchen, F. 111,5°. — *Phenylazohydroxy-2,4-dimethylanilid*, hellcitronengelbe, glänzende Nadeln, F. 82,5–83°. — *Phenylazohydroxy-2,6-dimethylanilid*, hell pomeranzengelbe Täfelchen (aus A.) oder fast farbloses Krystallpulver (aus Aceton), F. 113°. — *Phenylazohydroxy-2,3-dimethylanilid*, hellgelbe, flache Nadelchen, F. 105 bis 105,5°. — *Phenylazohydroxy-3,4-dimethylanilid*, schwefelgelbe, breite Nadeln, F. 140–141°.

In einem Anhang machen Vf. Angaben über die Darstellung und Eigenschaften einiger (oben erwähnter) Hydroxylamino-, Azoxy- und Nitroso-aryle. Eine allgemein gültige Methode zur Darst. von Arylhydroxylaminen giebt es nicht, das Verf. muß vielmehr für jeden einzelnen Fall ausprobiert werden.

*o-Tolyhydroxylamin*. Diese früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 248; C. 95. I. 645) als Öl beschriebene Verb. stellt man am vorteilhaftesten durch Reduktion reinen o-Nitrotoluols mittels Salmiak und Zinkstaub in alkoh.-wss. Lsg. bei 65–70° dar; weiße, atlasglänzende, flache Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 44°. — *o-Nitrosotoluol* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 249; C. 95. I. 645). B. durch Oxydation einer konz. alkoh. Lsg. des o-Tolyhydroxylamins mittels gut gekühlter, stark verd. wss.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. oder Chromsäuregemisch; F. 72,5°. — *p-Tolyhydroxylamin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 245; C. 95. I. 645). Darst. wie bei der o-Verb. durch Reduktion von p-Nitrotoluol mittels Zinkstaub und Salmiak; perlmutterglänzende Tafeln, F. 93,5 bis 94°. — *p-Nitrosotoluol*. Darstellung analog derjenigen der o-Verb.; F. 48,5°. — *m-Tolyhydroxylamin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 248; C. 95. I. 645). Atlasglänzende, weiße Blättchen (aus Bzl. + PAe.), F. 68,5°. — *m-Nitrosotoluol*. B. durch Oxydation des vorigen mit  $\text{FeCl}_3$ -Lsg.; F. 53°.

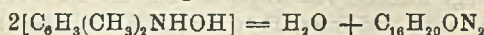
*3,4-Dimethylphenylhydroxylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NHOH}^1(\text{CH}_3)_2$ . B. aus asymmetrischem Nitro-o-xylol durch Reduktion mittels Zinkstaub und Salmiak bei etwa 70°; weiße Nadeln, F. 101° (bei raschem Erhitzen). Lagert sich bei mehrstündigem Kochen mit Lg. in Azoxy-3,4-xylol und asymmetrisches o-Xylidin, F. 49°, um. — *3,4-Dimethylnitrosobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}^1(\text{CH}_3)_2$ . B. durch Oxydation des vorigen mittels eiskalter wss.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg.; hell blaugrüne Nadelchen, F. 44–45°. Beim Zusammengießen alkoh. Lsgg. des Hydroxylamino- und Nitrosokörpers entsteht *Azoxy-3,4-xylol*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ , hell canariengelbe Nadeln (aus Lg.), F. 140–140,5°.

Ganz nach der Art der 3,4-Isomeren erhält man das *2,3-Dimethylphenylhydroxylamin*, schneeweiße, atlasglänzende Blättchen, F. 74°, u. das *2,3-Dimethylnitrosobenzol*,

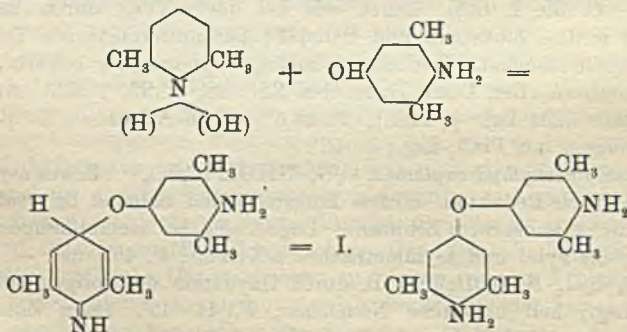
weiße Nadelchen, F. 91—91,5° (sich dabei hellgrün färbend). Durch Vereinigung beider Verb. erhält man das *Aoxyxy-2,3-xylol*, fast farblose, schwach strohgelbe Nadeln, F. 116—116,5°. — *2,5-Dimethylphenylhydroxylamin*, weiße, glänzende Nadeln, F. 91,5°. — *Nitroso-2,5-xylol* bildet sich ausser durch Oxydation mittels  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. und neben dem entsprechenden Azoxyxylol bei der Oxydation wss. Lsgg. des Xylylhydroxylamins durch Luft; weiße, seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 101,5° (unter Grünfärbung), wl. mit hellgrüner Farbe in Ä. und besonders PAE. Das 2,5-Dimethylphenylhydroxylamin giebt in wss. Lsg. durch Oxydation mit Luft oder trocken im Wasserbade erwärmt *Aoxyxy-2,5-xylol*, rein weiße, meist aber schwach strohgelb gefärbte Nadeln, F. 110—110,5°. — *2,4-Dimethylnitrosobenzol*. B. aus asymmetrischem *m-Xylyl-(2,4-Dimethylphenyl-)hydroxylamin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3642; C. 1901. I. 645) durch Oxydation mittels  $\text{FeCl}_3$ ; grünes Öl, das in der Kälte zu weissen, in organischen Lösungsmitteln mit blaugrüner Farbe löslichen Prismen erstarrt; F. 41,5° (die Angabe 47,5° von v. PECHMANN und NOLD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 560; C. 98. I. 943, beruht auf einem Versehen).

Schliesslich heben Vff. noch hervor, dass sich die antireaktive Wirkung o-ständiger Methylene auch im Verhalten der Arylhydroxylamine gegen Ätzlaugen (bei Ggw. oder Abwesenheit von Luftsauerstoff) zeigt; die beiden di-o-methylierten Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NHOH}^1(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_2\text{NHOH}^1(\text{CH}_3)_3$  reagieren weit langsamer als die übrigen. Gerade umgekehrt verhalten sich dieselben gegen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche die di-o-methylierten Basen ausserordentlich rasch zersetzt. (LIEBIG's Ann. 316. 257—91. 18/6. [26/2.] Zürich. Analytisch-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnikums.) HELLE.

Eug. Bamberger und Adolf Rising, *Über 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin und 2,6-Dimethylnitrosobenzol*. 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin liefert beim Behandeln mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach der Gleichung:



neben anderen Verb. eine primäre Aminbase, die BAMBERGER anfangs (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 63; C. 1901. I. 515) als tetramethyliertes Diphenylhydroxylamin ansah. Die ausserordentliche Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen Reduktionsmittel hat die Vff. indessen veranlasst, diese Auffassung zu verwerfen und sich zu Gunsten der Formel I. zu entscheiden; sie bezeichnen die Substanz demgemäss als Di-(1-amido-2,6-dimethyl)phenyloxyd und erklären ihre B. dadurch, dass sich unter dem Einflusse der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Teil des Dimethylphenylhydroxylamins in Dimethylpamidophenol umlagert, und dass dieses sich mit noch unveränderter Hydroxylaminbase kondensiert:



*2,6-Dimethylphenylhydroxylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NHOH}^1(\text{CH}_3)_2$ . B. aus 1 Nitro-2,6-xylol durch Reduktion mittels Zinkstaub und Salmiak in alkoh. wss. Lsg. bei 65—70°; weiße, atslagänzende Nadeln, F. 98,5° (bei 97° Sintern), bei langsamem Erhitzen etwas niedriger.

Löst sich unzers. in verd. HCl. Läßt man durch eine Suspension der Base (4,5 g) in W. (80 ccm) 120 Stunden lang Luft durchstreichen, so reduziert die Lsg. FEHLING's Reagens nicht mehr, sie enthält reichliche Mengen  $H_2O_2$ , entwickelt beim Erwärmen mit NaOH Ammoniak und zeigt die Rkk. der p-Semidine; Hauptprod. der Rk. ist Nitrosoxylo, daneben entstehen aufer anderen nicht näher charakterisierten Verb. p-Xylidin und geringe Mengen 2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol (p-Amidoxylenol). Oxydiert man eine wss. Lsg. von 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin mit Luft bei Ggw. von HNaO, so erhält man neben reichlichen Mengen  $H_2O_2$  und wahrscheinlich etwas Xylohydrochinon gleichfalls als Hauptprod. Nitrosoxylo.

Wird die Base, gleichviel ob bei Luftzutritt oder -abschlufs, in stark verd. (1 : 15) gekühlte  $H_2SO_4$  eingetragen, so lösen sich die Krystalle, aber schon nach kurzer Zeit trübt sich die Lsg. und wird dunkelbraun, während eine weisse, chloresilberähnliche Fällung sie durchsetzt; allmählich wird die Farbe der Fl. wieder heller, und es tritt schwacher Geruch nach Xylochinon auf. An Reaktionsprodd. entstehen hierbei, der Menge nach geordnet: Das bisher unbekannte 2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol (Amidoxylenol), ferner 2,6-Dimethylnitrosobenzol, 2,6-Dimethylamidobenzol, 2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol-3-sulfonsäure, Di-(1-amido-2,6-dimethyl)phenoxyd und 2,6-Dimethylhydrochinon.

*2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol*,  $(CH_3)_2^{2,6}C_6H_2NH_2^1OH^4$ . Weisse, atlasglänzende Nadeln (aus sd. W. oder Chlf.), F. 180,5—181,5° (Sulfat. Blättchen, F. 268°), das beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  in das unter den Prodd. der Einw. von verd.  $H_2SO_4$  auf 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin sich gleichfalls findende *m-Dimethylhydrochinon* (*Xylohydrochinon*), F. 150°, übergeht. — *2,6-Dimethylanilin*,  $C_6H_3NH_2^1(CH_3)_2^{2,6}$ , wurde in Gestalt seines bisher unbekanntes *Benzoylderivats*, flache, atlasglänzende Nadeln (aus Bzl. oder Lg.), F. 168—168,5°, identifiziert. — *2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol-3-sulfonsäure*,  $(CH_3)_2^{2,6}C_6H_2NH_2^1SO_3H^3OH^4$ . Glänzende, weisse Nadeln (aus viel sd. W.). Liefert beim Erhitzen mit verd. HCl auf 160° unter teilweiser Verkohlung *Dimethyl-p-amidophenol*, das dabei teilweise hydrolytisch in  $NH_3$  und Dimethylhydrochinon gespalten wird. — *Di(1-amido-2,6-dimethyl)-phenoxyd*,  $C_{16}H_{20}ON_2$  I. Farblose, stark lichtbrechende Nadeln oder Blättchen, die oberflächlich meist etwas rosa gefärbt sind; F. 156,5—157°. Chlorhydrat atlasglänzende Blättchen, F. 320°. Die *Diacetylverb.* des Diamins scheidet sich sehr rasch schon beim Lösen der Base in Acetanhydrid ab; weisse, seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 283°.

Luftfreie NaOH wirkt auf 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur, wenn überhaupt, sehr langsam ein; Zutritt von Luft hat allmähliche Oxydation zu Nitrosoxylo zu Folge. Über das Verhalten des Dimethylphenylhydroxylamins gegen Diazobenzolchlorid s. vorstehendes Ref.

*2,6-Dimethylnitrosobenzol*,  $C_6H_5(CH_3)_2^{2,6}NO^1$ . B. aus der Hydroxylaminverb. durch eiskalte, wss.  $FeCl_3$ -Lsg. Glasglänzende, farblose Nadeln, F. 141,5° (Zers.; die dem Schmelzflusse eigentümliche, hell grasgrüne Farbe ist nur zu beobachten, wenn die Substanz in ein 15—20° über den F. erhitztes Bad gebracht wird). Seine Lsgg. sind in der Kälte sehr schwach blaugrün, fast farblos; beim Erwärmen wird die Färbung intensiver, um beim Abkühlen wieder zu verblasen. Der Grund dieser Farbenänderung liegt in einer Änderung des Molekularzustandes des gel. Körpers. Gleich dem Nitrosomesitylen riecht auch das Nitrosoxylo nicht, selbst beim Kochen mit W. entwickelt es nur sehr schwachen Geruch.

Wie schon im vorst. Ref. angegeben, reagieren 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin und 2,6-Dimethylnitrosobenzol in der Kälte äusserst langsam und bei höherer Temperatur nur sehr allmählich aufeinander; statt des zu erwartenden Azoxykörpers tritt dabei aber, wegen der Langsamkeit der Rk., der Nitrosokohlenwasserstoff auf. (LIEBIG's Ann. 316. 292—311. 18/6. [26/2.] Zürich. Analytisch-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnikums.)

HELLE.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. LVII. Phenoxyfettsäurenitroanilide.* (Vergl. S. 294). Die folgenden o-Nitroanilinderivate sind zum Teil von K. Krause mitbearbeitet worden. — *α-Phenoxypropionyl-o-nitroanilid*,  $C_6H_5 \cdot OCH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 1,35 g Natriumphenolat und 3,2007 g Brompropionyl-o-nitroanilid in 50 ccm Toluol nach etwa 10-stündigem Kochen (Umsetzung 82%), bzw. aus 9,581 g Phenolat und 22,435 g Anilid in Xylol nach 12-stündigem Kochen (Umsetzung 92%). Aus h. A. dicke, kurze, bräunlichgelbe Prismen, aus Lg. hellgelbe büschelförmige Nadeln oder mikroskopische rhombische Tafeln, F. 88°,  $Kp_{25}$ . 248°, ll. in Bzl., Lg., sl. in A., Ä. und Eg. — *α-Phenoxybutyryl-o-nitroanilid*,  $C_6H_5OCH(C_2H_5) \cdot CONHC_6H_4NO_2$ . B. Aus Natriumphenolat und α-Brombutyrylnitroanilid in Toluol oder glatter in Xylol. Ein nicht ganz analysenrein erhaltenes Öl. — *α-Phenoxyisobutyryl-o-nitroanilid*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$ . B. a. Aus Natriumphenolat und α-Bromisobutyrylnitroanilid, am besten in Xylol. b. Aus o-Nitroanilin und α-Phenoxyisobutyrylchlorid in Bzl. neben o-Nitroanilinchlorhydrat. Aus Lg. citronengelbe glänzende, fächerförmig gruppierte Nadeln, F. 71°,  $Kp_{17}$ . 236—237°. Ein isomeres β-Phenoxyisobutyrylnitroanilid scheint bei dieser Rk. kaum zu entstehen, ein diesbezüglicher Vers. ergab neben Phenol ein Öl, das eher die Zus. von Methakrylsäure-o-nitroanilid zu besitzen scheint. — *α-Phenoxyisovaleryl-o-nitroanilid*,  $C_6H_5O \cdot CH \cdot (i-C_3H_7)CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. a. Aus Natriumphenolat und α-Bromisovalerylnitroanilid in Toluol oder glatter in Xylol. b. Aus dem von F. Mitt. bereitetem α-Phenoxyisovalerylchlorid,  $C_{11}H_{13}O_2Cl$ ,  $Kp_{22}$ . 154°, und o-Nitroanilin in Bzl. Schwach gelb gefärbte, flächenreiche Tafeln, F. 47°. —

Derivate des m-Nitroanilins. Bearbeitet von A. Watschjanz. *α-Phenoxypropionyl-m-nitroanilid*,  $C_6H_4O_4N_2$ . B. Bei 5- bis 6-stündigem Kochen von 4,25 g Natriumphenolat und 10 g Brompropionylnitroanilid in 100 ccm Toluol (Umsetzung 90%). Aus A. unter Zusatz von Tierkohle farblose, bald kugelig, bald verzweigt angeordnete kleine Prismen, F. 118°, wl. in W., in Mineralsäuren, in k. Lg., l. in A. und Bzl. — *α-Phenoxybutyryl-m-nitroanilid*,  $C_6H_4O_4N_2$ . B. Aus 4,19 g Natriumphenolat und 10 g Brombutyrylnitroanilid in Toluol bei 7-stündigem Kochen (Umsetzung 87%). Fettglänzende Krystallblättchen, F. 81°. — *α-Phenoxyisobutyryl-m-nitroanilid*,  $C_6H_4O_4N_2$ . B. Bei 6-stündigem Kochen von 4,19 g Phenolat und 10 g Bromisobutyrylnitroanilid in sd. Toluol (Umsetzung 95%). Aus A. farblose Nadeln, F. 119°. Derselbe Körper entsteht auch bei Einw. von α-Phenoxyisobutyrylchlorid (5 g) auf m-Nitroanilin (6,9 g) in Bzl. — *α-Phenoxyisovaleryl-m-nitroanilid*,  $C_{11}H_{13}O_4N_2$ . B. Bei 5-stündigem Kochen von 2,05 g Natriumphenolat und 5 g Bromisovalerylnitroanilid in 60 g Toluol (Umsetzung 84%) oder glatter, wenn auch bei der Reinigung verschiedene Umständlichkeiten zu überwinden waren, nach Vers. von F. Mitt. aus m-Nitroanilin und Phenoxyisovalerylchlorid in Bzl. Beim Fällen der alkoh. Lsg. mit W. farblose, lange Tafeln, die sich gegenseitig kreuzförmig durchbrechen, F. 77°.

Derivate des p-Nitroanilins. Bearbeitet von S. Hirschfeld. *α-Phenoxypropionyl-p-nitroanilid*,  $C_6H_4O_4N_2$ . B. Nach 8-stündigem Kochen von Natriumphenolat und α-Brompropionylnitroanilid in Toluol (Umsetzung 84%). Aus h. A. durchsichtige, dicke, hellgelbe Prismen, F. 141—142°, ll. in A., h. Ä., Chl., Eg. wl. in k. W. und Mineralsäuren, unl. in k. Lg. — *α-Phenoxybutyryl-p-nitroanilid*,  $C_6H_4O_4N_2$ . B. Aus 4 g Natriumphenolat und 10 g Brombutyryl-p-nitroanilid in 50 ccm Toluol bei 8-stündigem Kochen, resp. in reinerer Form beim 9-stündigen Kochen von 8,7 g Phenolat und 21,5 g Brombutyrylnitroanilid in 100 ccm Toluol u. darauffolgendem einstündigen Kochen nach Zusatz von noch 0,5 g Phenolat (Umsetzung 96,19%). Aus A. Warzen, F. 108°, unl. in W. und Mineralsäuren, l. in organischen Solvenzien. — *α-Phenoxyisobutyryl-p-nitroanilid*,  $C_6H_4O_4N_2$ . B. a. Aus 4 g Natriumphenolat und 10 g Bromisobutyrylnitroanilid in Toluol (Umsetzung 79%). b. Aus 6,9 g p-Nitroanilin und 5 g α-Phenoxyisobutyrylchlorid in Bzl.-Lsg. Aus A.

gelbe Nadeln, F. 182—183°. Nach B. a. entsteht auch gleichzeitig das isomere  $\beta$ -Phenoxyisobutyryl-p-nitroanilid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , aus A. glänzende, gelbe Blättchen, F. 109°. —  $\alpha$ -Phenoxyisovaleryl-p-nitroanilid,  $C_{17}H_{19}O_4N_3$ . B. a. Nach 9-stündigem Kochen von 6,5 g Natriumphenolat mit 17,12 g Bromisovalerylnitroanilid in 100 ccm Xylol auf weiteren Zusatz von 0,3 g Natriumphenolat (Umsetzung 94%), b. Aus 10,13 g p-Nitroanilin, in 2 l Bzl. gel., und 7,8 g Phenoxyisovalerylchlorid in 24 ccm Bzl. Aus A. schwach gelbliche Nadeln, F. 125°, im Vakuum unzers. flüchtig.

Nach S. Gerbert ergaben die Umsetzungen von 0,5 g Natriumphenolat mit den molekularen Mengen der Bromfettsäurenitroanilide nach 1-stündigem Kochen in Bzl. folgende %-Werte:

Nitroanilin	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Isovalerian- säure
ortho . . . . .	23,2 23,2	17,3 17,9	43,2 46,4	6,96 6,96
meta . . . . .	48,7 53,3	31,3 32,4	49,8 53,3	22,6 24,3
para . . . . .	41,0 41,7	23,2 29,2	60,5 60,9	15,1 16,8

Der Einfluß des Fettsäurerestes stellt sich danach für o- und p-Nitroanilin zu Isobutter->Propion->Butter->Isovaleriansäurerest, während in der m-Reihe der sonst recht beträchtliche Vorsprung des Isobutter-Radikals gegenüber dem Propionyl-Radikal aufgehoben wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2057—69. 6/7. [20/6.] Riga. Synthet. Lab. des Polytechnikums.)

ROTH.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. LVIII. Umsetzung von Natriumphenolat mit den  $\alpha$ -Bromfettsäurederivaten des Methyl- und Äthylanilins.* (Vergl. vorst. Ref.) A. Pessis bereitete zunächst aus Methylanilin mittels Chloracetylchlorid in äth. Lsg. das Chloracetmethylanilid,  $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$ , prismatische Tafeln von rhomboëdrischem Habitus mit abgestumpften Ecken, F. 48°, wl. in W., ll. in Ä. und verd. A., all. in k. Bzl., konz. A., sowie mittels Bromacetylbromid das Bromacetmethylanilid,  $Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$ , grobe, farblose, prismatische Tafelaggregate, F. 69°. — 4 g des Chlorderivats ergaben mit 2,73 g Natriumphenolat nach sechsstündigem Kochen in Toluol, resp. 4 g des Bromderivats mit 2,034 g Phenolat das Phenoxyacetmethylanilid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$ , aus A. auf Zusatz von W. treppenförmig zusammengewachsene, rechtwinkelige Tafeln, F. 94°, unl. in W. und SS., l. in A. u. Ä. —  $\alpha$ -Phenoxypropionylmethylanilid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$ . Nach Vers. von J. Bloch. B. Aus 5 g  $\alpha$ -Brompropionylmethylanilid,  $Kp_{20}$ . 164° (Bad 195°), und 2,4 g Natriumphenolat bei 6—7-stündigem Kochen in Toluol (Umsetzung 81%). Aus Lg. derbe, rhombische Tafeln, F. 57,5°,  $Kp_{18}$ . 206° (Bad 228—230°, Thermometer bis 160° im Dampf), wl. in k. W., Lg., Eg., l. in Ä. und Ä. —  $\alpha$ -Phenoxybutyrylmethylanilid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5)CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$ . Nach Vers. von S. Werschow. Aus Brombutyrylmethylanilid,  $Kp_{10}$ . 170—180°, und Natriumphenolat bildet sich beim Kochen in Xylol ein Gemisch von Phenol u. Crotonsäuremethylanilid,  $C_6H_5OH + CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$ , das in seiner Zus. der des erwarteten n-Verkettungsproduktes, dem  $\alpha$ -Phenoxybutyrylmethylanilid,  $C_{17}H_{19}O_2N$ , entsprach. Dieses läßt sich aber erhalten aus dem von F. Mitt bereiteten  $\alpha$ -Phenoxybutyrylchlorid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5)CO \cdot Cl$ ,  $Kp_{38}$ . 128—131° (Bad 160°), durch Einw. von Methylanilin in Bzl.-Lsg. Zähflüssiges Öl, das sich allmählich rötlich färbt,  $Kp_{88}$ . 245—248°. —  $\alpha$ -Phenoxyisobutyrylmethylanilid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , liefs sich nicht, wie die eben beschriebene Verb., aus Methylanilin und  $\alpha$ -Phenoxyisobutyrylchlorid gewinnen. Es entstand aber in geringer Menge neben Phenol und Methakrylsäuremethylanilid,  $CH_2 : C(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , aus Lg.

dicke, prismatische Tafeln, F. 57°,  $K_{p_{33}}$ . 177°, beim elfstündigen Kochen von 25 g  $\alpha$ -Bromisobutyrylmethylanilid, F. 45°, mit 11,79 g Natriumphenolat in 100 ccm Toluol (Umsetzung 90%). Wasserklares, dickes Öl,  $K_{p_{24}}$ . 210—211°. — Das  $\alpha$ -Phenoxyisovalerylmethylanilid liefs sich überhaupt nicht erhalten. Bei der Einw. von Phenolnatrium auf  $\alpha$ -Bromisovalerylmethylanilid gewann Vf. nur das, allerdings nicht ganz bromfreie, Dimethylakrylsäuremethylanilid,  $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$ , farbloses Öl,  $K_{p_{38}}$ . 166—168°.

Umsetzungen des Phenolnatriums mit den Bromfettsäurederivaten des Äthylanilins. Brompropionyläthylanilid (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 3180; C. 98. I. 334) gab in Xylollsg. mit Phenolnatrium das  $\alpha$ -Phenoxypropionyläthylanilid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)C_6H_5$ , aus Lg. rhombische, nicht ganz bromfreie Prismen, F. 47,5°,  $K_{p_{17}}$ . 224—225°, neben dem auch nicht ganz rein erhaltenen Akrylsäureäthylanilid,  $CH_2 : CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ ,  $K_{p_{17}}$ . 150—160°. — Aus Brombutyryläthylanilid gelang es nicht, das Phenoxybutyryläthylanilid rein darzustellen. Das gleichzeitig entstandene Crotonsäureäthylanilid,  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)C_6H_5$ ,  $K_{p_{11-12}}$ . 167—168°, enthielt noch etwas Brom. — Bei den Umsetzungen von Natriumphenolat mit Bromisobutyryl-, bzw. Bromisovaleryläthylanilid konnte Vf. nur Methakrylsäureäthylanilid,  $CH_2 : C(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ ,  $K_{p_{20}}$ . 161°, bzw. Dimethakrylsäureäthylanilid,  $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)C_6H_5$ ,  $K_{p_{18}}$ . 165°, isolieren, doch erwiesen sich beide Verbb. noch etwas bromhaltig.

Aus seinen Versuchsergebnissen folgert Vf., daß die Abweichung vom normalen Verkettenungsverlauf zunimmt im Sinne Propion-<Butter-<Isobutter-<Isovaleriansäurerest. Danach erschwert also die Verlängerung und Verzweigung der Fettsäurekette die Substitution des Broms durch Phenoxy u. begünstigt den Zerfall in Phenol und Akrylsäurederivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2125—35. 6/7. [27/6.] Riga. Synthet. Lab. des Polytechnikums.)

РОТН.

C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen. LIX. Umsetzungen von Natriumphenolat mit  $\alpha$ -Bromfettsäurederivaten des Benzylanilins, Diphenylamins u. Carboxols. I. Derivate des Benzylanilins. Bearbeitet von W. Kissin.  $\alpha$ -Phenoxypropionylbenzylanilid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3)CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_5$ . B. Als Hauptprod. bei achtstündigem Kochen von 10 g Brompropionylbenzylanilid und 3,646 g Phenolnatrium in 50 ccm Toluol (Umsetzung 88%). Aus A. stark glänzende Prismen, F. 111—112°, wl. in k. W., k. Lg., k. Mineralsäuren, l. in k. A., h. W., ll. in Ä. und Chlf.; besonders in der Hitze, sl. in k. Bzl.,  $CS_2$  und Eg. —  $\alpha$ -Phenoxybutyrylbenzylanilid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_5$ . B. a. Vermischt mit Crotonsäurebenzylanilid,  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)C_6H_5$ , aus Lg. farblose Krystalle, F. 82°, beim zehnstündigen Kochen von 15 g  $\alpha$ -Brombutyrylbenzylanilid und 5,23 g Natriumphenolat in 60 ccm Toluol (Umsetzung 84%). — b. In reinerer Form, u. zwar in Gestalt seines farblosen Chlorhydrats, F. 204°, nach Verss. von F. Mitt aus 6,67 g Phenoxybutyrylchlorid in 30 ccm Bzl. mit einer Benzollsg. von 12,3 g Benzylanilin. Die freie Base krystallisiert aus Lg. in farblosen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, F. 65°,  $K_{p_{16}}$ . 245°. —  $\alpha$ -Phenoxyisobutyrylbenzylanilid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_5$ , liefs sich nur aus dem entsprechenden Säurechlorid, 5 g reinem  $\alpha$ -Phenoxyisobutyrylchlorid in 20 ccm Bzl. und 9 g Benzylanilin gewinnen. Beim Verdunsten aus A. grofse, farblose, prismatische, zentimeterlange Tafeln, F. 52—53°. Bei der Umsetzung von Natriumphenolat mit  $\alpha$ -Bromisobutyrylbenzylanilid entstand nur ein Gemisch von Phenol und Methakrylsäurebenzylanilid,  $C_{17}H_{17}ON$ ,  $K_{p_{15}}$ . 204°. —  $\alpha$ -Phenoxyisovalerylbenzylanilid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_5$ , wurde aus 7,475 g Benzylanilin und 12,87 g  $\alpha$ -Phenoxyisovalerylchlorid,  $K_{p_{22}}$ . 154°, in Benzollsg. in Form seines Chlorhydrats, F. 195—196°, bzw. 200—201°, erhalten. Die Base selbst krystallisiert aus Lg. in rechteckigen Tafeln, F. 67°, ll. in A., Ä., Lg. u. Bzl. Bei

der Umsetzung von Natriumphenolat mit  $\alpha$ -Bromisovalerylbenzylanilid in Toluol entstand neben *Phenol Dimethakrylsäurebenzylanilid*,  $C_{18}H_{19}ON$ , ein zähes, gelbes, noch durch etwas Brom verunreinigtes Öl,  $Kp_{20}$ . 226°.

Nach S. Gerbert stellen sich nach einstündigem Kochen in Bzl. die Umsetzwerte für die Benzylanilinderivate folgendermaßen:

Propionyl 4,5, Butyryl 0,11, Isovaleryl 0,11—0,22%, Umsetzung.

Derivate des Diphenylamins. Bearbeitet von P. Denissenko.  $\alpha$ -Phenoxypropionyl-diphenylamid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3)CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , B. Aus 1,161 g Phenolnatrium und 3,042 g Brompropionyl-diphenylamid in sd. Bzl., Toluol, Xylol oder A. Aus A. zentimeterlange, farblose, durchsichtige Prismen mit glänzenden Flächen, F. 93°, wl. in W., SS., Eg., l. in A. und Ä., ll. in Bzl., Chlf.,  $CS_2$ . — Das  $\alpha$ -Phenoxybutyryl-diphenylamid,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5)CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , aus Lg. farblose Blättchen, F. 67°, liefs sich, nach Verss. von F. Mitt, durch Einw. von Diphenylamin auf  $\alpha$ -Phenoxybutyrylchlorid gewinnen. Die Umsetzung von Natriumphenolat u.  $\alpha$ -Brombutyryl-diphenylamid ergab dagegen nur ein Spaltungsprod., das *Orotonsäurediphenylamid*,  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , aus A., W. oder Lg. feine Prismen, F. 115 bis 116°, wl. in W., l. in A. und Ä., ll. in Chlf. und  $CS_2$ . — *Phenoxyisobutyryl-diphenylamid* u. *Phenoxyisovaleryl-diphenylamid* liefsen sich bisher überhaupt nicht isolieren, statt ihrer entstand *Methakrylsäurediphenylamid*,  $CH_2 : C(CH_3)CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , farblose, rechtwinkelige Tafeln oder feine Nadeln, F. 108°, resp. *Dimethakrylsäurediphenylamid*,  $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , u. Mkr. langgestreckte Prismen, F. 99°.

$\alpha$ -Brompropionyl-, Butyryl- u. Isovaleryl-derivate des *Carbazols* setzten sich mit Phenolnatrium nur beim Kochen in Nitrobenzol um, aber auch dabei liefs sich bei allen drei Kombinationen immer nur unverändertes Carbazol isolieren.

Die bisherigen Verss. haben ergeben, dafs die grösste Umsetzung die *Amide* zeigen, u. ist der Abfall von den *n*-Ketten zu den verzweigten *Isoderivaten* bei ihnen verhältnismäfsig gering. Bei den monosubstituierten *Amiden* ist *Isobutyryl* = *n*-Butyryl nur im Fall  $\alpha$ -Naphtyl, sonst begünstigt *Isobutyryl* stets mehr als *Butyryl* die Umsetzung. Auffallend ist, dafs die *Isobutyryl*-Kombinationen mit *o*-Toluidin, *o*- und *p*-Nitroanilin sogar die *Propionyl*-werte überfürgeln, doch läuft hier nebenher die B. von  $\beta$ -Isomeren und *Methylakrylsäurederivaten*, u. sind daher die ermittelten Zahlen nicht eindeutig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2135—45. 6/7. [27/6.] Riga. Synthet. Lab. des Polytechnikums.) ROTH.

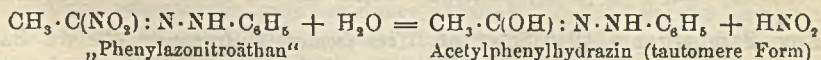
W. Manchot u. J. Herzog, *Die Autoxydation des Hydraxobenzols*. W. MANCHOT hat früher (LIEBIG's Ann. 314. 193; C. 1901. I. 465) mitgeteilt, dafs *Hydraxobenzol* beim Schütteln mit Barytwasser etwas  $H_2O_2$  bildet. Die Oxydation erfolgt sehr langsam, auch in alkoh. Lsg.; ganz erheblich beschleunigt wird sie jedoch in letzterem Falle durch Alkali. In reiner Sauerstoffatmosphäre läfst sich die Oxydation des *Hydraxobenzols* unter Verwendung alkoh. Na-Äthylatlg. in kurzer Zeit quantitativ durchführen, und es ergibt sich auch hierbei, dafs die verbrauchte Gasmenge der für 1 Mol. O auf je 1 Mol. *Hydraxobenzol* berechneten entspricht, dafs dabei also 1 Mol.  $H_2O_2$  entstehen mufs. Dieses setzt sich mit dem Na-Äthylat unter Abscheidung von  $Na_2O_2$  um, wodurch eine sekundäre Rk. verhindert wird. (LIEBIG's Ann. 316. 331—32. 18/6. [26/3.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Eug. Bamberger u. Otto Schmidt, *Über isomere Hydraxone*. Wie von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 3551) schon früher konstatiert worden ist, tritt das aus Benzoyllegesterem und Diazobenzol erhaltliche Benzoylformaldehydraxon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5$ , in Form zweier Isomeren auf, welche sich überraschend leicht — z. B. durch Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln — wechselseitig in einander überführen lassen, und deren Verschiedenheit wahrscheinlich auf Raum-

isomerie zurückzuführen ist. Die Vf. haben nun gefunden, daß die Fähigkeit zur B. reziprok umwandelbarer Isomerer bei den „gemischten Azoverbb.“ eine ziemlich häufige Erscheinung ist.

*Nitroformaldehydraxon*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die Umwandlung der  $\alpha$ -Form (F. 74,5—75,5°) in die  $\beta$ -Form (F. 84,5—85,5°) erfolgt: 1. durch Erhitzen der trockenen Krystalle, 2. durch Lösen in Ätzlaugen und Zusatz von SS., 3. durch Behandeln mit W. oder A. Die Rückverwandlung der  $\beta$ -Form in die  $\alpha$ -Form erfolgt durch Umlösen aus Bzl., Chlf. oder Lg. — *Nitrovalerianaldehydraxon*,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die  $\alpha$ -Form wird in die  $\beta$  verwandelt: durch Erwärmen, durch Lösen in Alkalien u. Wiederabscheiden durch SS., sowie durch Lösen in Lg. Die  $\beta$ -Form entsteht durch Lösen von  $\alpha$  in A. — *Benzoylformaldehydraxon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die  $\alpha$ -Form bildet orangefarbene, rhombische Krystalle, die je nach der Erhitzungsart zwischen 114 und 117° schm.; sie ist in Bzl. und Lg. rascher l. als die  $\beta$ -Form; durch Aceton und A. wird sie fast vollständig in letztere umgewandelt. Die  $\beta$ -Form hat goldgelbe Farbe und den F. 138°; sie wird durch Petroleum oder Lg. fast vollständig in  $\alpha$  verwandelt. Durch Erhitzen sowohl der  $\alpha$ - wie der  $\beta$ -Verb. entsteht ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch von  $\alpha$  u.  $\beta$ , welches je nach der Erhitzungsart zwischen 126 u. 128° schm. Aus der Lsg. des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Körpers in alkoh. Kali wird durch SS. ein und dasselbe Prod. gefällt, welches entweder den F. von  $\beta$  oder einer Mischung von  $\beta$  und  $\alpha$  zeigt. — *Benzoylformaldehyd-m-nitrophenylhydraxon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . B. Aus benzoylessigsaurum Kalium und m-Nitrobenzoldiazoniumacetat. Das  $\alpha$ -Hydraxon bildet orangefelbe Nadeln vom F. 139—140°; es wird durch Krystallisation aus A. entweder in die  $\beta$ -Form (orangebraune Nadeln, F. 149—152°) oder in eine  $\gamma$ -Form (weiflichgelbe Warzen) umgewandelt. Die Rückverwandlung von  $\beta$  oder  $\gamma$  in  $\alpha$  erfolgt leicht mittels Bzl.-Lg. Wenn man  $\alpha$  oder  $\beta$  oder  $\gamma$  nach dem Schmelzen und Wiedererstarren nochmals erhitzt, beobachtet man meist bei allen den gleichen F., u. zwar den von  $\alpha$ . — Nebenprod. bei der B. von Benzoylformaldehyd-m-nitrophenylhydraxon ist *Di-m-dinitroformazylphenylketon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  (dunkelrotes, gegen 210° schm. Krystallpulver). — *Benzoylformaldehyd-o-nitrophenylhydraxon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . Die  $\alpha$ -Form bildet orangerote, bei 113° schm. Nadeln, die  $\beta$ -Form lange goldgelbe, bei 141,5—142,5° schm. Nadeln.  $\alpha$  wird durch A. vollständig in  $\beta$  verwandelt; dagegen kann  $\beta$  nur teilweise in  $\alpha$  zurückverwandelt werden, so durch Bzl. oder Aceton. Der F. von  $\alpha$  ist deshalb nicht sicher gestellt. Durch Schmelzen kann  $\alpha$  fast vollständig in  $\beta$  verwandelt werden. — *Benzoylformaldehyd-p-nitrophenylhydraxon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , wurde nur in einer Modifikation erhalten. Atlasglänzende, gelbe Blättchen mit violetter Oberflächenschimmer. F. 199—200° (rasch erhitzt). Konz. Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe. — Auch *Phenylnitroformaldehydraxon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , wurde nur in einer Form (F. 101,5—102,5°) beobachtet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2001—17. 8/7. [11/6.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

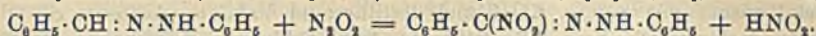
Eug. Bamberger u. Jac. Grob, *Zur Kenntnis des Benzaldehydphenylhydraxons*. Die von V. MEYER entdeckten Arylazonitroparaffine werden, wie BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2626) gezeigt hat, im Sinne der Gleichung:



hydrolysiert und sind daher als Nitroaldehydraxone aufzufassen. Eine weitere Begründung dieser Auffassung bringen die Vf. durch die Beobachtung, daß sich *Benzaldehydphenylhydraxon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , durch Behandlung mit nitrosen Dämpfen in essigsaurer Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur in ein Mononitroderivat



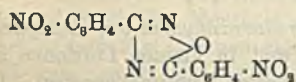
verwandeln läßt, welches identisch ist mit dem Prod. der Einw. von Diazobenzol auf Phenylnitromethan, dem *Phenylnitroformaldehydraxon*,  $C_6H_5 \cdot C(NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ ,



Neben der Nitrierung am aliphatischen Kohlenstoff findet auch solche im Benzolkern statt, und es entsteht daher auch *Phenylnitroformaldehyd-p-nitrophenylhydraxon*,  $C_6H_5 \cdot C(NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , (orangerote Nadeln; F. 140,5°; ll. in Aceton, Chlf., wl. in Ä., A., kaltem Lg.); die Konstitution dieser Verb. wurde durch die Synthese aus p-Nitrodiazobenzol und Phenylnitromethan erwiesen. Fernere Nebenprodd. bei der Einw. von  $N_2O_4$  auf Benzaldehydphenylhydraxon sind Benzaldehyd und die Diazoniumnitrate des Anilins u. p-Nitranilins. Durch rechtzeitige Unterbrechung des Prozesses läßt sich auch ein Zwischenprod. von der Konstitution  $C_6H_5 \cdot C(NO) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , fassen, das noch genauer untersucht wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2017—23. 8/7. [19/6.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eugen Bamberger u. Thor Scheutz, *Über Oxydation aromatischer und aliphatischer Aldoxime*. (II. Mitteilung über Oxydation von Oximen von E. BAMBERGER.) Wie in der I. Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1781; C. 1900. II. 253) berichtet worden ist, kann Benzaldoxim mittels *Sulfomonopersäure* (*Caro's Reagens*) sowohl zu Benzhydroxamsäure wie zu Phenylnitromethan oxydiert werden. Wie die Vff. jetzt festgestellt haben, ist dieser Oxydationsverlauf, was die Umwandlung der Aldoxime in Hydroxamsäuren betrifft, eine den Aldoximen im allgemeinen eigentümliche und zu ihrem Nachweis verwendbare Reaktion.

Zur Oxydation des *Benzaldoxims* ist nachzutragen, daß außer den früher erwähnten Oxydationsprodd. auch Benzonitril entsteht. — Bei der Oxydation des *Anisaldoxims*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : NOH$ , wurden erhalten: Anissäure, Anishydroxamsäure, Anisaldehyd, Anisnitril u. *Anisylnitromethan*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . Letztere Verb. ist ein gelbliches mit Dampf flüchtiges Öl; ihre alkal. Lsg. scheidet auf Zusatz von  $FeCl_3$  ein violettbraunes Fe-Salz ab, welches in Ä. wl. ist; mit Diazobenzol entsteht *Anisyl-nitroformaldehydraxon*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , [rote Nadeln aus A., F. 113,5—114° (korr.); ll. in Bzl., Chlf., Aceton, h. Lg., h. A.; wl. in PAe.]. — Bei der Oxydation des *m-Nitrobenzaldoxims* wurden erhalten: m-Nitrobenzhydroxamsäure, m-Nitrobenzoesäure u. *Dinitrodibenznylaxoxim* (s. nebenstehende Formel) (gelbliche Nadeln; F. 147,5—149,5°; ll. in Aceton, wl. in Lg., A., PAe., Bzl.). — *Acetaldoxim* liefert bei der Oxydation nur wenig Acethydroxamsäure u. Nitroäthan; hauptsächlich wird es zu Essigsäure oxydiert. — Aus



*Propionaldoxim* wurde Propionhydroxamsäure u. Nitropropan erhalten. — Die Oxydation des *Isovaleraldoxims*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : NOH$ , führt zu der bisher nicht bekannten *Isovalerhydroxamsäure*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot OH$ , welche die Vff. auch aus Isovaleriansäureäthylester, salzsaurem Hydroxylamin und NaOH darstellten. Die Verb. bildet weisse Nadeln vom F. 73,5—76°, die sich in A., Ä., Aceton und W. leicht, in PAe., kaltem Bzl. u. kaltem Lg. wenig lösen. Neben der Hydroxamsäure wurde auch Nitropentau als Oxydationsprod. nachgewiesen. — Auch bei *Isobutyraldoxim* wurde die Hydroxamsäure u. der Nitrokohlenwasserstoff nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2023—33. 8/7. [19/6.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

G. Antonio Venturi, *Über das Benzylcarvakrol und das Benzyl-m-kresol*. Nach einem kurzen Hinweis auf die bisher dargestellten Benzylderivate von Phenolen beschreibt Vf. die von ihm gewonnenen neuen Verbb. — I. *Benzylcarvakrol*,  $C_{17}H_{20}O = C_6H_2(CH_3)(OH)(C_6H_7)(CH_2C_6H_5)$ . B. Bei etwa sechsständigem Kochen von 50 g Carvakrol, 36 g Benzylalkohol und 120 g  $ZnCl_2$  unter häufigem Schütteln im Ölbad bei 150—160°. Man behandelt das abgekühlte Reaktionsprod. mit HCl-haltigem W.,

destilliert im Wasserdampfstrom, wobei die Aufsentemperatur des Destillationskolbens im Ölbade auf 190—200° gesteigert wird, fraktioniert das Destillat unter vermindertem Druck, wäscht mit 30%ig. KOH und destilliert im Vakuum (Ausbeute ca. 50%). Dichtes, farbloses Öl,  $K_{p_{60}}$ . 235—240°, das beim Erhitzen auf 100° sich gelb färbt, bei längerem Abkühlen unter 0° so viskos wird, dass man den Kolben umstülpen kann. Ein Dibenzylderivat hatte sich nicht gebildet, noch liefs es sich in der obigen Weise bei Einw. von 2 Mol. Benzylalkohol auf 1 Mol. Carvakrol gewinnen. — *Acetylderivat*,  $C_6H_5(CH_2)(C_6H_7)(CH_2 \cdot C_6H_5)(OC_2H_5O)$ . B. Aus Benzylcarvakrol und überschüssigem Acetylchlorid. Dichtes, gelbliches Öl,  $K_{p_{30}}$ . ca. 230°. — II. *Benzyl-m-kresol*,  $C_6H_5(CH_3)(OH)(CH_2C_6H_5)$ . B. Aus 50 g m-Kresol, 50 g Benzylalkohol und 120 g  $ZnCl_2$ . Aus Bzn. nadelförmige Krystalle, F. 93—93,5°,  $K_{p_{30}}$ . 240°. — *Acetylderivat*,  $C_6H_5(CH_3)(OC_2H_5O)(CH_2 \cdot C_6H_5)$ . B. Aus Benzyl-m-kresol u. überschüssigem Acetylchlorid am Rückflusskühler, der mit einem in Hg tauchenden Rohr verbunden ist. Aus PAe. tafelförmige Krystalle, F. 46,5°. (Gaz. chim. ital. 31. I. 469—74. 3/7. [Febr.] Parma. Allgem. chem. Inst.) ROTH.

G. Mazzara u. P. Guarnieri, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Äthyläther der Gallussäure*. (Vgl. MAZZARA, Gaz. chim. ital. 29. I. 340; C. 99. II. 477.) Durch Einw. von 2 Mol. Sulfurylchlorid auf 1 Mol. Gallussäureäthylester erhielten Vf. den *Dichlorgallussäureäthylester*,  $C_6(COOC_2H_5)(OH)_3^{8,4,6}(Cl)_2^{2,6} + 1\frac{1}{2}H_2O$ , aus sd. W. farblose Krystalle, F. 121—128°, die nach dem Trocknen bei 100° ihren schwachen Glanz verlieren u. dann bei 133—134° schm. Aus Bzl. krystallisiert der Ä. in langen, prismatischen Nadeln, sl. in Ä., wl. in Chlf., fast unl. in PAe., l. in verd. Alkalicarbonaten, wobei die gelbe Lsg. bald eine violette bis dunkelrote Färbung annimmt. Mit Ferrisalzen giebt die wss. Lsg. eine blaue Färbung. Verss., aus diesem Ä. die entsprechende *Dichlorgallussäure* zu erhalten, verliefen ergebnislos. Der Ä. liefs sich auch bei zehnminutenlangem Erhitzen mit 25%ig. KOH im Wasserbade nicht verseifen, was sich darauf zurückführen lässt, dass die  $COOC_2H_5$ -Gruppe sich zwischen zwei Chloratomen eingeschlossen findet und die Reaktionsfähigkeit solcher Verb. nach den V. MEYER'schen Regeln behemmt wird. Bei Anwendung stärkerer Agenzien (40%ige KOH, HJ bei 150°) erleidet der Ä. teilweise Zers. unter B. harziger, in W. sl. Substanzen. (Gaz. chim. ital. 31. I. 464—68. 3/7. [Febr.] Parma. Allgem. chem. Inst.) ROTH.

N. Demjanow, *Über die Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf Camphen*. 22 g Camphen (F. 49°) werden in 50 ccm Chlf. gelöst und in kleinen Portionen zu 65 g Salpetersäureanhydrid und 250 ccm Chlf. unter starker Kühlung gegeben. In dem nach dem Verdampfen des Chlf. verbleibenden Sirup bilden sich bald Krystalle. Dieselben sind ll. in A., Ä., Chlf., h. Bzl. und Eg. Man reinigt die Substanz durch Umkrystallisieren aus wss. A. Vf. hält sie für eine *Äthersäure*,  $C_{10}H_{14}C(COOH)ONO_2$ . Der F. ist 140—141°; das Molekulargewicht in Eg. wurde zu 232 statt 229 gefunden. Die Verb. treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Das Kaliumsalz ist in W. ll. — Das Silbersalz,  $C_{10}H_{14}AgNO_3$ , ist ein weifser Nd. Beim Erhitzen mit einer konz. Lsg. von KOH oder bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man aus der Äthersäure die *Dehydrocamphenylsäure*,  $C_{10}H_{14}O_2$ , welche von E. WAGNER und MAJEWSKI (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 125; C. 97. I. 1056) durch Erhitzen von Camphenylsäure mit Schwefelsäure dargestellt wurde. Vf. meint, dass die Camphenformel von WAGNER die von ihm ermittelten Thatsachen am besten erkläre. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 283—89. 14/7. Moskau. Lab. d. landw. Inst.) LUTZ.

N. Kursanow, *Über Halogenderivate des Menthols und einige aus denselben darstellbare Kohlenwasserstoffe*. Die Arbeiten von SLAWINSKI (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 118; C. 97. I. 1058) und anderen Forschern haben gezeigt, dass das

bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf Menthol erhaltene Menthylchlorid keine einheitliche Verb. ist, sondern aus mindestens zwei Isomeren besteht. Ausserdem könnte sich noch ein tertiäres Chlorid bilden. Vf. sucht sich über diese Verhältnisse durch die folgende Arbeit Klarheit zu verschaffen.

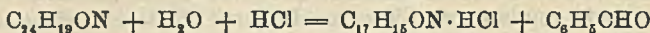
Menthylchlorid wurde durch Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf Menthol in einer Lsg. von Lg. dargestellt. Die optische Aktivität ist je nach der Einwirkungsdauer des  $\text{PCl}_5$  verschieden. Bei der Einw. von Na auf das Chlorid (äth. Lsg.) vom Kp.  $110-111^\circ$  u.  $[\alpha]_D = -30'$  erhält man neben Menthen und Menthan Dimenthyl. Dasselbe hat einen  $\text{Kp}_{30}$ .  $195-197^\circ$  und besteht aus zwei isomeren Verbb., einer krystallinischen und einer flüssigen. Das *krystallinische Dimenthyl*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}$ , hat, aus h. A. umkrystallisiert, einen F.  $105,5-106^\circ$  und  $\text{Kp}_{21}$ .  $185-186^\circ$ . Es ist ll. in Ä., Bzl. Das Molekulargewicht wurde in Bzl. bestimmt. Das optische Drehungsvermögen in  $19,4\%$ igem Bzl. ist  $[\alpha]_D = -51^\circ 18'$ . Ebenso erhält man zwei isomere Dimenthyle, wenn man vom Menthyljodid, aus Menthol u. HJ dargestellt, oder vom Menthylchlorid, aus Menthol und HCl gewonnen, ausgeht; im letzten Fall erhält man die beiden Dimenthyle in ungefähr gleichen Quantitäten, während im ersten Fall das flüssige bedeutend überwiegt. Das krystallinische Isomere hat in allen Fällen die gleichen Eigenschaften. Das *flüssige Dimenthyl* hat  $[\alpha]_D = -28^\circ 1'$  bei  $D_{20}^\circ$ . 0,8911,  $D_{20}^\circ$ . 0,8925. Da in allen beschriebenen Fällen ein Gemisch von isomeren Dimenthyle erhalten wird, so läßt sich vermuten, daß das verwandte Menthylchlorid auch aus mehreren isomeren Verbb. besteht.

Nach SLAWINSKI läßt sich aus dem rohen Menthylchlorid durch Kochen mit alkoh. Kali ein beständiges Chlorid von bedeutender Linksdrehung isolieren. Denselben Effekt erreicht man, wenn Anilin anstatt des alkoh. KOH verwandt wird. Auch kann man ebensowohl von einem Chlorid ausgehen, das aus Menthol u.  $\text{PCl}_5$  dargestellt ist, als von einem solchen, welches man aus Menthol und HCl gewinnt. Das *beständige Menthylchlorid* hat  $\text{Kp}_{788}$ .  $113,5-114,5^\circ$ ;  $D_0^\circ$ . 0,9535,  $D_{20}^\circ$ . 0,9411;  $[\alpha]_D = -50^\circ 56'$ . Diese Verb. giebt beim Kochen mit Na nur ein Dimenthyl, das krystallinische. Hierdurch wird die Reinheit u. Gleichartigkeit dieses Menthylchlorids bewiesen. Die optische Aktivität desselben u. des aus ihm gewonnenen Dimenthyls weist auf seine sekundäre Natur. Es wird also dem krystallinischen Dimenthyl die Struktur  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ | & | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH} & - \text{CH} - \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$  zukommen. — Die tertiären Halogenderivate des Menthols geben, wie Vf. durch eine Reihe von Verss. nachweist, kein Dimenthyl, können also an der B. des flüssigen Dimenthyls nicht beteiligt sein. Es kann somit als wahrscheinlich gelten, daß letzteres ein Stereoisomeres des krystallinischen Dimenthyls ist.

Zur näheren Charakterisierung des durch alkoh. Kali nicht zersetzbaren Menthylchlorids vom  $[\alpha]_D = -50^\circ 56'$  wurde ein *Athylmenthan*,  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{matrix}$  dargestellt. Zu 65 g Zinkäthyl werden allmählich 76 g reines l-Menthylchlorid gegeben. Nach Beendigung der Rk. zers. man die zinkorganischen Verbb. mit Eis u. giebt HCl hinzu. Das erhaltene Öl enthält Äthylmenthan und kleine Mengen von Menthen u. Menthan. Nach Entfernung der letzteren erhält man durch fraktionierte Dest. das reine Äthylmenthan vom  $\text{Kp}_{788}$ .  $207-208^\circ$ ;  $D_0^\circ$ . 0,8275,  $D_{20}^\circ$ . 0,8146,  $D_{20}^\circ$ . 0,8159;  $[\alpha]_D = -12^\circ 15'$ . Es ist das erste optisch aktive Naphten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 289-302. 4/6. [27/3.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

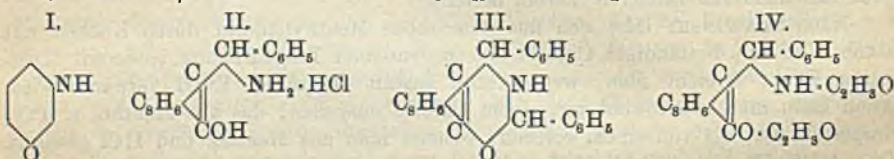
Mario Betti, *Allgemeine Kondensationsreaktion zwischen  $\beta$ -Naphtol, Aldehyden und Aminen*. (II. Mitteilung). Synthesen von Oxazinderivaten. (Vergl. Vf. Gaz. chim. ital. 30. II. 310; C. 1900. II. 1179.) Die vom Vf. früher (l. c.) durch

Kondensation von 1 Mol.  $\beta$ -Naphthol, 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Ammoniak, resp. Aminen erhaltenen Verb. sind nicht, wie früher angenommen, o-Oxazinderivate, sondern leiten sich vom Typus I, einem 1,3-Isoxazinring, ab. Denn bei längerem Kochen mit HCl liefern sie, gemäß der Gleichung:



unter Abspaltung eines Mol. Benzaldehyds die Chlorhydrate der bei der Kondensation von 1 Mol.  $\beta$ -Naphthol, 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol.  $NH_3$ , resp. Aminen entstehenden Verb., d. h. der vom Vf. zum Teil bereits früher (Gaz. chim. ital. 30. II. 304; C. 1900. II. 1179) beschriebenen Körper. So erwies sich die Verb.  $C_{17}H_{15}ON \cdot HCl$ , als das Chlorhydrat des  $\beta$ -Naphtholbenzalamins (II.), während ausgehend vom Benzalanil- $\beta$ -naphthol man zu dem Körper  $C_{30}H_{23}ON$  (l. c.) gelangt.

Experimenteller Teil. I. 1,3-Diphenyl-4,2- $\beta$ -naphthoisoxazin,  $C_{24}H_{19}ON$  (III.) Liefert beim Erhitzen mit mäßig konz. HCl bis zum Kochen das Chlorhydrat des  $\beta$ -Naphtholbenzalamins,  $C_{17}H_{15}ON \cdot HCl$ , lange, weiße, glänzende Nadeln, die bei  $190^\circ$  sich röten, aber bei  $220^\circ$  noch nicht geschmolzen sind; l. in sd. W. unter geringer Zers., ll. in A. und Essigsäure. (Ausbeute 95,2%). Löst sich in wss. KOH in der Kälte; die ursprünglich violett fluoreszierende Lsg. verliert im Verlaufe einiger Tage diese Fluoreszenz, färbt sich immer mehr unter Absetzung einer weißlichen Verb. und trübt sich auf Zusatz von W. Durch w. wss. KOH wird es zers. unter  $NH_3$ -Entw. —  $\beta$ -Naphtholbenzalamin,  $C_{17}H_{15}ON$ . Man gewinnt die freie Base aus



ihrem Chlorhydrat bei vorsichtigem Lösen unter Kühlung in 25%ig. KOH und sofortigem Extrahieren mit Ä. Lange, weiße Nadeln, F.  $125^\circ$  unter Zers., l. in A., unl. in W., aber beim Kochen in alkoh. Lsg. oder mit W. sich zers. Ihre Bzn.-Lsg. giebt mit wenigen Tropfen einer äther.  $FeCl_3$ -Lsg. einen flockigen, braunen Nd. und eine intensive weinrote Färbung. Behandelt man die feingepulverte Base zunächst in der Kälte, dann in der Wärme mit überschüssigem Acetanhydrid, so scheidet sich nach Zusatz von viel k. W. das entsprechende Diacetylderivat,  $C_{21}H_{15}O_3$  (IV), ab, aus der mit W. versetzten alkoh. Lsg. dicke kurze Prismen, F.  $162^\circ$ . — Das  $\beta$ -Naphtholbenzalamin, dessen Molekulargewicht Vf. noch ebullioskopisch bestimmte, läßt sich mit Benzaldehyd in alkoh. Lsg. kondensieren unter Rückbildung des 1,3-Diphenyl-4,2- $\beta$ -naphthoisoxazins,  $C_{24}H_{19}ON$ , F.  $150^\circ$ , dessen Molekulargewicht kryoskopisch in Phenol zu 300 (Theorie 337) bestimmt wurde. Auch bei der Behandlung mit Essigester (und auch mit Essigsäure) liefert es unter teilweiser Zers. in Acetamid und  $\beta$ -Naphthol dieses Oxazinderivat. Diese Umwandlung ist so zu erklären, daß das Naphtholbenzalamin in Essigester ebenso wie in Bzn. und Ä., zum Teil dissociiert ist. Das freie  $NH_2$  giebt mit dem Essigester Acetamid, während der freigewordene Benzaldehyd sich mit unzers. Naphtholbenzalamin in der früher beschriebenen Weise zum Diphenylnaphthoisoxazin kondensiert.

II. 1,2,3-Triphenyl-4,2- $\beta$ -naphthoisoxazin,  $C_{30}H_{23}ON$ . Die bereits früher beschriebene Verb. entsteht aus  $\beta$ -Naphtholbenzalamin und Benzaldehyd bei mehrstündigem Kochen in alkoh. Lsg. oder glatter bei direktem, einige Minuten dauerndem Erhitzen auf  $110^\circ$ . Aus sd. A. weiße krystallinische M., F.  $199-200^\circ$ . (Gaz. chim. ital. 31. I. 377—93. 3/7. [Januar.] Florenz. Istituto di studi superiori.) РОТН.

H. Erdmann, Studien zur Überführung von Anthranilsäurederivaten in Indigo.

Vf. hat zur Gewinnung von Fünfringderivaten aus *Anthranilsäure* zunächst Anthranilsäuremethylester mit Ameisensäureester und mit Formaldehyd kondensiert. — *o-Amidobenzoxylameisensäureäthylester*,  $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_4(NH_2)^2 \cdot C^O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Anthranilsäuremethylester durch überschüssigen Ameisensäureester und Natrium in der Kälte; Abdestillieren des unveränderten Esters, Zerlegen des Rückstandes mit Eg. und Dest. im Vakuum. Farblose Nadeln, F. 49°. In konz. Salzsäure l., wird durch W. unverändert gefällt. Lässt sich diazotieren und kuppeln. Liefert bei der Verseifung Anthranilsäure. — Aus Trioxymethylen u. Anthranilsäureester entstehen eigelbe, harzige Prodd. — *Methylenanthranilsäuremethylester*,  $C_9H_9O_2N = C_6H_4(N : CH_2)^2 \cdot C^O \cdot CH_3$ . B. Aus geschmolzenem Anthranilsäureester u. Formaldehydsg. unter Wärmeentw. Ausbeute 104% des Esters. Grofse, farblose, kompakte Krystalle aus Chlf., F. 116,5°. In h. Essigester,  $CS_2$ , Chlf. ll., in A. l., in W. wl. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Verd., w. Salzsäure löst mit gelber Farbe. Sd. Acetanhydrid mit Natriumacetat giebt ein krystallinisches Prod.; Prismen, F. 94,5°. Bromwasserstoff wird in Chlf. zu einem gelben Krystallpulver, F. ca. 200° unter Zers., addiert. *Dibromid*; B. in Chlf. bei 0°. Krystalle, die bei 184° unter Abgabe von  $CO_2$  und B. eines violetten Farbstoffs der Akridinreihe schm. Das Dibromid ist in h. A. ll.; Natriumäthylat bildet damit eine farblose S. vom F. 205°. Blausäure wird von Methylenanthranilsäureester nur schwierig addiert.

*Indigo aus Acetantranilidoacetoni-trimethylester*. Diejenigen *Anthranilidoacetoni-trilinderivate*,  $C_6H_4(CO_2R) \cdot NR_1 \cdot CH_2 \cdot CN$ , die an Stelle von R ein Alkyl, an Stelle von  $R_1$  ein Acyl enthalten, liefern mit schmelzendem Kali schon unter 200° gelbe Salze, die durch Luft in Indigo übergehen. *Acetantranilidoacetoni-trimethylester*,  $C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$  (vgl. das folgende Ref.) liefert, mit Naphthalin gemischt und mit Ätzkali bei 150—170° verschmolzen, ein gelbes Salz, das in wss. Lsg. mit Luft 48% der Theorie an Indigo bildet. (J. pr. Chem. [2] 63. 385 bis 391. 3/6. [Mai 1899 bis Sept. 1900.] Halle. Unterrichts-lab. f. angew. Chemie.)

RASSOW.

E. Kohner, *Einwirkung von Formaldehyd und nascierender Blausäure auf Anthranilsäure*. *Anthranilidoacetoni-tril*,  $C_6H_5O_2N_2 = C_6H_4(CO_2H)^2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ . Darst. Anthranilsäure (140 g) wird mit Eg. (120 g) geschüttelt und KCN (100 g) portionsweise eingetragen; wenn die M. dick geworden ist, wird sie umschichtig mit Formaldehydsg. (100 cem) versetzt, doch so, dass immer HCN vorwaltet: schliesslich wird auf 80—90° erwärmt. Das mit W. verriebene Rohprod. wird in Soda gel. und mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 141,5 g. Gelbliche Krystallschüppchen aus verd. A., F. 181° unter Zers. In h. W., Ä. und Chlf. wl., zwl. in Essigester, unl. in Bzl. und Lg. Die Lsgg. fluoreszieren violett. Starke S., die in Soda und Ammoniak ll. ist; ätzende Alkalien wirken spaltend.  $Na \cdot C_6H_7O_2N_2 + 5H_2O$ ; lange, gelbliche Prismen aus verd. A.  $Cu(C_6H_7O_2N_2)_2$ ; gelblichgrüner, pulveriger Nd.; nach dem Trocknen bei 80° tiefgrün; in W. etwas l.  $Ag \cdot C_6H_7O_2N_2$ ; weisses, ziemlich beständiges Pulver. Die Cyangruppe wird durch SS. nicht verseift; durch sd. Kalilauge entsteht quantitativ *Phenylglycin-o-carbonsäure*,  $C_6H_5O_4N$ , F. 207°. Diese Rk. dient zur Wertbestimmung des Anthranilidoacetoni-trils.

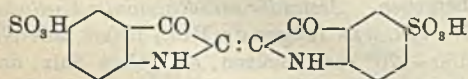
*Anthranilidoacetoni-triläthylester*,  $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus dem Silbersalz durch überschüssiges Jodäthyl bei 100°. Die wenig glatte Rk. liefert reichlich ölige, scharf riechende Nebenprodd. Farblose Krystalle aus Ä., F. 89°. In Bzl. ll., in Ä. wl., in W. unl. Beim Vers. der Esterifizierung mit A. und Schwefelsäure entsteht nicht der Ester, sondern andere Prodd., deren Unters. im Gange ist. — *Anthranilidoacetoni-trimethylester*,  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus dem in Soda gel. Cyanid durch Dimethylsulfat in Ggw. von Natriumbicarbonat bei 40—50°. Gelblichgraue, verfilzte Nadelchen aus A., F. 106,5°. In A. und Ä. weniger l. als der Äthylester. Die Ester lassen sich nicht zu Indoxyl-

derivaten kondensieren. — *Anthranilidoacetonitril* wird durch Acetanhydrid in amorphe Prodd. verwandelt, der Methylester aber glatt acetyliert (vgl. das analoge Verhalten der Phenylglyncarbonsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 556; C. 1901. I. 663). *Acetantranilidoacetonitrilmethylester*,  $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Durch Natriumacetat u. A. Essigsäureanhydrid. Trennung von schwarzbraunen Nebenprodd. durch Ä. Farblose Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 82—83°. In A., Bzl. ll., in Ä. wl., in W., Lg. unl. Schmeckt sehr bitter.

*Nitrosoanthranilidoacetonitril*,  $C_9H_7O_3N_3$ . B. Beim Einfiesselnlassen der Sodalslg. des Nitrils und Natriumnitrit in Salzsäure. Gelblichweißes Krystallpulver aus Ä., F. 113—114°. In A. und Ä. ll. W. löst unter Abspaltung von salpetriger S. Zinnchlorür regeneriert das Nitril. Schmelzendes Kali liefert geringe Mengen Indigo. — *Monobromanthranilidoacetonitril*,  $C_9H_7O_3N_2Br$ . B. In Chlf. Farblose Blättchen aus A., F. 210—212° unter Zers. In W. unl. — *Bromid des Anthranilidoacetonitrilmethylesters*,  $C_{10}H_9O_3N_2Br$ . B. In Chlf. Farblose Krystalle aus A., F. 141—142°. (J. pr. Chem. [2] 63. 392—404. 3/6. [Dez. 1899 bis Aug. 1900.] Halle. Unterrichtsab. f. angew. Chemie.)

RASSOW.

D. Vorländer u. Ph. Schubart, *Über die Konstitution des Indigokarmins*. Von der Stellung der Sulfogruppen im *Indigokarmin* (*Indigodisulfosäure*) ist bisher nur bekannt, daß je eine der beiden Sulfogruppen in je einem Benzolkern steht. Um die genaue Stellung derselben zu ermitteln, haben die Vff. isomere Indigodisulfosäuren von bestimmter Konstitution synthetisch dargestellt und gefunden, daß die



5,5'-Disulfosäure von nebenstehender Formel mit Indigokarmin identisch ist. Es wurden die beiden Amidotoluolsulfosäuren,

$C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(SO_3H)^4$  und  $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(SO_3H)^5$ , mittels chloressigsauren Alkalis in die entsprechenden *o-Tolyglyncinsulfosäuren*,  $SO_3H \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , übergeführt, diese mit  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. zu den *Phenylglyncarbonsulfosäuren*,  $SO_3H \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , oxydiert und die K-Salze der letzteren mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid kondensiert; durch Zerlegung des gebildeten Indoxylzwischenproduktes mit verd. Alkali wurden die Na-Salze der Indigosulfosäuren erhalten.

*Indigo-5,5'-disulfosaures Natrium* ist als Nd. oder in Lsg. blau; das *4,4'-disulfosaure Salz* erscheint rotstichig u. in Lsg. grünlich blau; die Lsg. des ersteren läßt das Rot zwischen B und C fast ungeschwächt hindurch; das 4,4'-Salz dagegen absorbiert den größten Teil des Rot. Ba- und Pb-Salze fällen die 5,5'-Säure, nicht aber die 4,4'-Säure. In allen diesen Punkten herrscht zwischen der 5,5'-Disulfosäure und Indigokarmin Übereinstimmung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1860—63. 22/6. [10/6.] Halle. Univ.-Lab.)

PRAGER.

W. Manchot u. J. Herzog, *Über die Oxydation des Indigweißes durch Sauerstoffgas*. Daß bei der Oxydation des Indigweißes an der Luft  $H_2O_2$  auftritt, hat schon SCHÖNBEIN 1860 beobachtet, aber weder er, noch nach ihm andere haben die Menge desselben bestimmt. In der Annahme, daß das Auftreten von  $H_2O_2$  bei diesem Oxydationsvorgange nicht durch eine Neben-, sondern die Hauptrk. verursacht sei, haben sich Vff. mit dieser Frage beschäftigt.

Sie bestätigten zunächst qualitativ die Angabe SCHÖNBEIN's; zur quantitativen Bestimmung oxydierten sie, um das entstehende  $H_2O_2$  zu isolieren, bei Ggw. von Barytwasser und bestimmten das  $BaO_2$  gasometrisch unter Verwendung von  $PbO_2$  und verd.  $H_2SO_4$ . Der dazu benutzte App. war der früher (C. 1900. I. 132) beschriebene, der dadurch noch handlicher zu gestalten ist, daß man zwischen oberem

und unterem Gefäß eine zweite Kommunikation herstellt; an Stelle des Fraktionierkolbens läßt sich dann bequem ein Tropftrichter verwenden.

Aus den ausgeführten Verss. ergibt sich, daß bei der Oxydation des Indigweisses auf 1 Mol. verbrauchten Sauerstoffs 1 At. aktiviert wird, oder 1 Mol.  $H_2O_2$  entsteht; der quantitative Verlauf des Hauptprozesses wird also durch die Gleichung  $Indigo \cdot H_2 + O_2 = Indigo + H_2O_2$  wiedergegeben.

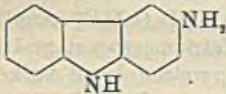
Verwendet man aber Alkalien, deren Superoxyde l. sind, so spielt sich eine sekundäre Rk., nämlich die Einw. gebildeten Superoxyds auf noch vorhandenes Indigweiss ab, und diese ist um so beträchtlicher, je mehr man dem Alkalisuperoxyd Zeit läßt, auf das noch vorhandene Indigweiss einzuwirken, ehe dieses vom gasförmigen Sauerstoff verbraucht wird. Dieser sekundäre Prozess läßt sich etwas einschränken durch Verwendung abgeschwächter Alkalien, wie z. B. Borax.

Neben dem Einflusse des Alkalis auf den sekundären Prozess macht sich noch eine beschleunigende Wirkung desselben auf die Sauerstoffabsorption bemerkbar, die nicht lediglich auf das Lösungsvermögen des Alkalis zurückzuführen ist und daher zunächst als „katalytische“ bezeichnet werden muß.

Die Beobachtungen der Vff. dürften für die Wertbestimmung des Indigos von Wichtigkeit sein, insofern es bei dieser darauf ankommt, die Menge der verküpbaren (reduzierbaren) Substanz zu ermitteln. (LIEBIG's Ann. 316. 318—30. 18/6. [26/3.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

Otto Ruff u. Viktor Stein, *Über die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von 3-Diazocarbaxol und einige neue Carbaxolderivate.* Die Diazoverb.



des 3-Amidocarbaxols (s. nebenstehende Formel) liefert mit Phenolen u. Aminen gekuppelt substantive, wegen ihrer gedrückten Nüance wenig wertvolle Farbstoffe, ist aber ziemlich beständig und sehr *lichtempfindlich*.

Letztere Eigenschaft suchten die Vff. zur Erzeugung *photographischer Kopierpapiere* zu verwerthen, in Anlehnung an die Verf. von ADOLF FEER (DRP. Nr. 53455, Kl. 57), GREEN, CROSS u. BEVAN (DRP. Nr. 56606, Kl. 57) und ANDRESEN (Photograph. Korrespond. 1895). Einen Fortschritt gegenüber den bisherigen Kopierverfahren finden die Vff. durch die erheblich grössere Stabilität der zur Verwendung gelangten Metallchloriddoppelsalze des Diazocarbaxols und des carbazoldiazosulfonsauren Natriums gegeben (s. u.), die erzielbaren Bilder zeichnen sich durch gefällige Töne und ziemlich reine Weissen aus.

Im weiteren vergleichen die Vff. eine Reihe von Diazoverbb. bezüglich ihrer relativen Lichtempfindlichkeit in äquimolekularen Mengen und deren Abhängigkeit von der Konstitution. Sie finden bezüglich des Einflusses verschiedener Substituenten in gleicher Stellung am Benzolkern, daß die Lichtempfindlichkeit durch negative Substituenten erhöht wird, wobei sich Halogen wie ein positiver Substituent verhält (die Lichtempfindlichkeit nimmt zu: p-Toluidin, p-Chloranilin, p-Amidobenzolcarbonsäure, p-Nitranilin, p-Amidophenol); bezüglich des Einflusses gleicher Substituenten in verschiedener Stellung am Benzolkern, daß die Nitrogruppe von der Orthostellung aus am intensivsten, weniger von der Para- und noch weniger von der Metastellung aus die Lichtempfindlichkeit verstärkt, während die Methylgruppe dieselbe in der gleichen Reihenfolge schwächt; bezüglich des Einflusses verschiedener Kerne, daß die Lichtempfindlichkeit der diazotierten Amine mit der Zahl der in den Kernen enthaltenen Atome wächst, und endlich bezüglich der relativen Lichtempfindlichkeit von Diazo- u. Tetrazoverbb. desselben Kerns, daß in gleichen Zeiten gleich viele Diazogruppen zerstört werden.

Experimentelles. Zur *Herstellung photographischer Kopien* mit hübschen braunen Tönen bedeckt man geleimtes photographisches Rohpapier mit einer 2%ig.

Lsg. des Chlorzinkdiazocarbazolchlorids, belichtet unter einem Diapositiv und entwickelt danach die nicht zersetzten unbelichteten Stellen durch Kuppeln in alkal.  $\alpha$ -Naphthollsg. — oder aber man bedeckt das Papier mit einer Lsg. von je 2 g carbazoldiazosulfonsaurem Natrium u.  $\alpha$ -Naphtol und etwas Natronlauge, belichtet unter einem Negativ und befreit das durch das Licht bereits entwickelte Bild durch gründliches Waschen mit W. und verd. NaOH von den überschüssigen Salzen. Der letztere Prozess beruht auf einer durch das Licht herbeigeführten Umlagerung des carbazoldiazosulfonsauren Salzes in diazocarbazolsulfonsaures Salz ( $\text{RN} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$  in  $\text{R} \left\langle \begin{matrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{N} : \text{NONa} \end{matrix} \right\rangle$ ), welches in statu nascendi mit dem vorhandenen Phenol kuppelt.

*Nitroso-3-nitrocarbaxol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_9 = \text{C}_{12}\text{H}_{11} \cdot \text{N}(\text{NO})\text{NO}_2$ . Darst. Durch Einleiten von salpetriger S. in 100 g Carbazol, aufgeschlämmt in 500 g Eg., bei 55–60° als hellgelben Nd. F. 164° (korr. 166,5°) unter Zers., ll. in h. Essigäther, l. in Chlf., wl. in Lg. Geht bei längerem Kochen mit Amylalkohol unter Abspaltung der Nitrosogruppe in *3-Nitrocarbaxol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ , über; F. 205° (korr. 208,5°). — *3-Amidocarbaxol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Darst. Durch Reduktion der Nitronitroso- oder Nitroverbindung mit Zinn und verd. HCl. Feine Nadelchen aus Anilin, F. 254° (korr. 259°) unter Zers. *Salzsaures Salz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ . Weißes Pulver, ll. in A., l. in W. unl. in konz. HCl. Färbt Ligninsubstanz rot. — *Diazocarbaxol*. Die Lsg. des salzsauren Salzes ist ziemlich haltbar. Seine Metallchloriddoppelverb. entstehen durch Zugeben eines zweiwertigen Metallchlorids als wl. Ndd. *Quecksilbersalz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Hg}$ , wl. in k. W. — *Carbazolazo-m-toluylendiaminacetat*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_2$ . Kantharidenglänzende Drusen aus A. Färbt Baumwolle substantiv violett. Durch Zusatz von Natronlauge zu der Diazolsg. erhält man die freie Base, als rote, sehr zers. Nadeln. — *Carbazoldiazosulfonsaures Natrium*,  $\text{Na} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Aus einer neutralen Lsg. der Diazoverb. mit überschüssiger u. mit Natriumcarbonat gesättigter Natriumsulfatlsg. zunächst in einer labilen, isomeren Form, welche durch Aufkochen in die stabile umgelagert wird. Gelber Nd. — *Ammoniumsalz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Aus der Lsg. des vorigen durch Sättigen mit Ammoniumsulfat. — *Carbazolhydraxinosulfonsaures Natrium*,  $\text{Na} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} \cdot \text{Na}$ . Durch Reduktion des vorigen mit Natriumamalgam; gelbe Krystalle, l. in W. Die Isolierung eines *Hydraxins* aus diesem Salz ist nicht möglich, da dasselbe durch SS. in das 3,6-Diamin umgelagert wird. — *3-Oxycarbaxol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}$ . Aus der Diazoverb. in sehr schlechter Ausbeute. Weiße Nadeln aus Xylol. F. 255–256° (korr. 260–261°), lichtempfindlich, wl. in W., Lg., l. in Chlf., Bzl., Xylol, ll. in A., Ä. und Eg. Die alkal. Lsg. wird durch Luft rasch oxydiert. — *Diacetylverb.*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$ . Farblose Nadeln aus A. F. 113–114°. Anhang: *Triacetyl-3-amidocarbaxol*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ . Nadeln, aus A. F. 172° (korr. 174,5°). — *Diacetyl-3-amidocarbaxol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , Nadeln aus A. F. 197° (korr. 199,5°). Giebt ein zers. Nitrosamin. — *Nitrodiaacetyl-3-amidocarbaxol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$ . Nadeln, F. 197° (korr. 199,5°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1668–84. 22/6. [13/5.] I. Chem. Inst. Univ. Berlin.) RUFF.

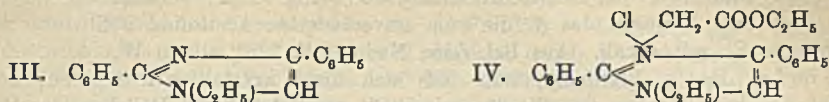
F. Kunckell u. P. Donath, *Über  $\mu$ - $\alpha$ ,N-substituierte Imidaxole*. Das  $\mu$ , $\alpha$ -Diphenylimidaxol (I.; vergl. KUNCKELL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 637; C. 1901. I. 836) liefert durch 3–4-stündiges Kochen mit Jodäthyl in A. das *Jodäthylat* (II.);



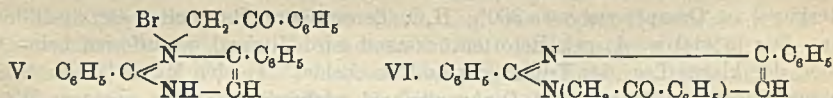
Nadelchen aus A.; F. 162°; ll. in A.; swl. in W. — Schüttelt man diese Verb. mit feuchtem Silberoxyd in A., so scheidet sich AgJ ab, und in der Lsg. bleibt  $\mu$ , $\alpha$ -Diphenyl-N-äthylimidaxol (III.), welches auch durch längeres Kochen von  $\mu$ , $\alpha$ -Diphenyl-



imidazolsilber mit Jodäthyl entsteht. Nadeln aus Bzl.; F. 194°; ll. in A., swl. in Bzl. — Vereintigt sich bei mehrstündigem Kochen in alkoh. Lsg. mit Jodäthyl, Chlor- und Bromessigester. — *Jodäthylat*,  $C_{19}H_{21}N_2J$ . Krystalle aus verd. A.; F. 154°. — *Chloressigesteradditionsprodukt* (IV.); Nadeln; F. 260°; ll. in A.; unl. in Ä. — *Brom-*



*essigesteradditionsprodukt*,  $C_{19}H_{19}O_2N_2Br$ . Nadeln aus W.; F. 236°; ll. in A.; unl. in Ä. — Bei 3-stündigem Erhitzen molekularer Mengen  $\mu, \alpha$ -Diphenylimidazol und  $\omega$ -Bromacetophenon in A. entsteht  $\mu, \alpha$ -Diphenylimidazolphenacylbromid (V.); Nadelchen aus A.; F. 222°; ll. in A.; schwerer l. in h. W. — Beim Kochen der alkoh. Lsg. mit verd. Natronlauge scheidet sich  $\mu, \alpha$ -Diphenyl-N-phenacylimidazol (VI.) in



Blättchen ab; F. 142–143°; wl. in verd. A. — *Jodäthylat*,  $C_{25}H_{23}ON_2J$ , bei 120° erhalten; Nadelchen aus A.; F. 202°; ll. in A. — Bei Verss., an Verb. VI. in analoger Weise  $\omega$ -Bromacetophenon anzulagern, bildete sich stets  $\mu, \alpha$ -Diphenylimidazolphenacylbromid (V.); die Einw. von Brom in Chlf. ergab eine *Verb.*  $C_{22}H_{17}ON_2Br$ , die, aus verd. A. umkrystallisiert, bei 176° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1829 bis 1833. 22/6. [1/6.] Chem. Univ.-Lab. Rostock.)

STELZNER.

Guido Pellizzari u. Antonio Alciatore, *Trisubstitutionsderivate des 1,3,4-Triaxols*. (Vgl. S. 125.) *s.-1-Phenyl-2,5-dimethyltriaxol*,  $C_2(CH_3)_2N_3 \cdot NC_6H_5$ . B. a. Am besten durch Dest. von 10 g Diacetylhydrazid,  $N_2H_4(CH_3CO)_2$ , und 11,6 g Acetanilid,  $C_6H_5 \cdot NHCOCH_3$ , aus einer Retorte im Sandbade, wobei zunächst W., Essigsäure u. etwas mit gerissenes Acetanilid übergehen. Man nimmt die über 260° aufgefangene Fraktion mit sd. W. auf, befreit, so weit als möglich, von dem in der Kälte aus der wss. Lsg. sich abscheidenden unveränderten Acetanilid, kocht einige Stunden mit Alkali und etwas A., sättigt mit  $CO_2$  und extrahiert den Trockenrückstand mit starkem A. (Ausbeute 1,6 g). b. In ähnlicher Weise, aber mit noch weit geringerer Ausbeute aus  $\alpha$ . 4 g Diacetylhydrazid und 3,2 g Anilin und  $\beta$ . aus äquimolekularen Mengen von Monoacetylhydrazid und Acetanilid. Aus Bzl. unter Zusatz von Tierkohle kleine, weisse, seidene Nadeln, F. 237°, sl. in A. und Chlf., zl. in W. und in Bzl., weniger l. in Ä.; aus Mineralsäurelsgg. durch konz. Alkali wieder fällbar; beim Erhitzen auf dem Platinblech oder im Glasrohr sich verflüchtigend. Platindoppelsalz,  $(C_{10}H_{11}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . B. Auf Zusatz von  $PtCl_4$  zur Lsg. der Base in konz. HCl. Aus HCl Nadeln, F. 256–257° unter Zers., die beim Kochen in wss. Lsg. nicht die ANDERSON'SCHE Rk. geben. Pikrat,  $C_{10}H_{11}N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . B. Aus der wss. Lsg. der Base auf Zusatz von Pikrinsäure. Aus A. gelbe Krystalle, F. 175°. — *s.-1-o-Tolyl-2,5-dimethyltriaxol*,  $C_2(CH_3)_2N_3 \cdot NC_7H_7$ . B. Durch Dest. von 15 g Diacetylhydrazid und 19,2 g Acet-o-toluid und Auffangen der Fraktion über 200°. Man löst in wenig A., fügt W. hinzu, verjagt den A., filtriert vom unveränderten Acetoluid ab und fällt die eingeeengte Lsg. mit Alkali. Aus Bzl. weisse Krystalle, F. 168°, sl. in W., A. und Chlf.; beim Erhitzen im Röhrchen sich leicht verflüchtigend. Platindoppelsalz,  $(C_{11}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . B. Auf Zusatz von  $PtCl_4$  zur Lsg. der Base in wenig konz. HCl. Aus HCl Nadeln, F. 244–245° unter Zers. Liefert bei etwa halbstündigem Kochen in verd. wss. Lsg. das Tetrachlorplatosalz,  $(C_{11}H_{13}N_3)_2PtCl_4$ , hellgelbes, amorphes Pulver, unl. in W., gegen 255° sich zers. Pikrat,  $C_{11}H_{13}N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . B. Auf Zusatz von Pikrinsäure zur wss. Lsg. der Base. Aus A. nadelförmige

Krystalle, F. 164°. — *s.-l.-p.-Tolyl-2,5-dimethyltriazol*,  $C_9(CH_3)_2N_3 \cdot NC_6H_7$ . B. Aus 10 g Diacetylhydrazid und 12,8 g Acet-p-toluid durch allmähliches Erhitzen in der Retorte auf dem Sandbade zunächst etwa 1 Stunde auf 100° und dann etwa 3 Stdn. auf 250°. Man löst den Retortenrückstand in wenig w. A., versetzt mit W. und fällt nach dem Verjagen des A. die vom unveränderten Acetolluid abfiltrierte und eingengte Fl. mit Alkali. Aus Bzl. feine Nadeln, F. 228°, sl. in W., A. u. Chlf., swl. in Lg. Das n. Platindoppelsalz liefs sich nicht krystallisiert erhalten, doch bildet sich beim Kochen mit W. der mit  $PtCl_4$  versetzten konz. HCl-Lsg. der Base das Tetrachlorplatosalz,  $(C_{11}H_{13}N_3)_2PtCl_4$ , unl., gelbes Pulver, F. 250—254° unter Zers. Pikrat,  $C_{11}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Aus A. sehr feine, leichte, gelbe Krystalle, F. 158°. — *s.-1,2,5-Triphenyltriazol*,  $C_3(C_6H_5)_3N_3 \cdot NC_6H_5$ . B. a. Aus 20 g Dibenzoylhydrazid und 16,4 g Benzanilid durch allmähliches Erhitzen in der Retorte auf dem Sandbade zunächst etwa 6 Stunden auf 290° und dann noch kurze Zeit (Thermometerkugel im Dampf) auf etwa 300°.  $H_2O$ , Benzoësäure, Benzonitril etc. destillieren über. Der in viel w. A. gel. Retortenrückstand wird filtriert, worauf sich beim Abkühlen der klaren Lsg. das Triphenyltriazol abscheidet. In den Mutterlaugen liefsen sich noch *Diphenyldiazoxol* und *Diphenyltriazol* nachweisen. b. In analoger Weise, aber mit besserer Ausbeute aus 10 g Dibenzoylhydrazid und 3,87 g Anilin. Aus A. sehr feine, weifse Nadeln, F. 304—305°, unl. in W., Ä. und Lg., zwl. in A. u. Bzl. Zeigt geringe Basizität. Aus der w. salzsauren Lsg. bildet sich beim Abkühlen das Chlorhydrat  $C_{20}H_{15}N_3 \cdot HCl$ , weifse Krystalle. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 444—52. 18/6. Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

St. v. Kostanecki und J. Tambor, *Über das 3'-Oxyflavon*. Die Darst. dieser Verb. war völlig analog derjenigen des 4'-Oxyflavons (GROSSMANN, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2515; C. 1900. II. 911). Das als Ausgangsmaterial dienende *m-Äthoxyacetophenon*,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ , wurde wie folgt bereitet: 30 g Acetophenon wurden in 300 g Salpetersäure der D. 1,5 so langsam eingetropft, dafs die Temperatur 10° nicht überstieg; das entstandene m-Nitroacetophenon wurde mit  $Sn + HCl$  reduziert, die Amidverb. nach RUPE und v. MAJEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3407; C. 1901. I. 103) in das Oxyderivat übergeführt und letzteres durch Kochen mit Jodäthyl und alkoh. Kali äthyliert. 2 g m-Äthoxyacetophenon (Öl; Kp. 255°) wurden mit 5 g Methylsalicylsäureäthylester + 0,3 g Na auf 115° erhitzt, bis alles Metall verschwunden war, und dann die gallertartige M. mit verd. Essigsäure zerlegt. Es war *2-Methoxy-3-äthoxybenzoylacetophenon*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$  (Nadeln aus verd. A.; F. 63°), entstanden, das beim Eintragen in w. HJ in *3'-Äthoxyflavon*,  $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ \diagup \\ C-C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \\ \diagdown \\ CO-CH \end{matrix}$ , überg. Nadeln aus verd. A.; F. 118°; konz. Schwefelsäure färbt die Kryställchen gelb, bzw. erzeugt eine sehr schwach grünlichgelbe Lsg. — Durch mehrstündiges Kochen des obigen  $\beta$ -Diketons mit konz. HJ bildete sich dagegen *3'-Oxyflavon*,  $C_6H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ ; breite Prismen aus verd. A.; F. 208°; giebt wie das 3-Äthoxy-3'-oxyflavon von VON HARPE und KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 322; C. 1900. I. 550) ein in starker Natronlauge unl. Na-Salz (hellgelbe Nadeln). — Acetylverb.,  $C_{17}H_{13}O_4$ . Nadeln oder Prismen aus verd. A.; F. 97°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1690—93. 24/6. [20/5.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

P. Backe, *Über die Einwirkung von Cuminol auf  $\alpha$ -Pikolin*. Die Rk. führt, je nach den Bedingungen, zum p-Isopropylphenyl- $\alpha$ -pikolyllalkin oder zu dem um 1  $H_2O$  ärmeren Isopropyl- $\alpha$ -stilbazol. — Erhitzt man 15 g Cuminol,  $[(CH_3)_2CH]_2C_6H_4 \cdot [CHO]^1$ , 10 g  $\alpha$ -Pikolin,  $C_8H_7N \cdot CH_3$ , und 4 g W. 12 Stunden auf 140°, befreit den rotgelben Rohrinhalt mit A. von Cuminol und macht alkalisch, so fällt das p-*Iso-*

*propylphenyl- $\alpha$ -pikolyalkin*,  $C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ , als grünlichweißer Nd. aus. Atlasglänzende Blättchen aus A.; F. 80°; unl. in W.; ll. in A., Ä., Aceton, Bzl. — Pt-Salz,  $(C_{16}H_{19}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Gelber, flockiger Nd.; F. 201°. — Au-Salz,  $C_{16}H_{19}ON \cdot HAuCl_4 + H_2O$ . Rotgelbe Krystalle; F. 107–108°. — Pikrat,  $C_{16}H_{19}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Grüngelbes Krystallpulver aus Ä. F. 135°. — Das *Isopropyl- $\alpha$ -stilbazol*,  $C_6H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ , erhält man dagegen durch 8–10-stündiges Erhitzen von 15 g Cuminol mit 10 g Pikolin auf 240–250°. Blätterige Krystalle; F. 47°; unl. in W.; wl. in SS.; ll. in Ä., A.; schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Hg-Doppelsalz,  $(C_{16}H_{17}N \cdot HCl)_2HgCl_2$ . Gelblichweiße, flockige Krystalle aus verd. Salzsäure; F. 143°. — Pt-Salz,  $(C_{16}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe Krystalle aus Salzsäure; F. 170°. — Pikrat,  $C_{16}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Krystalle aus A.; F. 189 bis 190°. — *Isopropyl- $\alpha$ -stilbazoldibromid*,  $C_6H_4N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ , in  $CS_2$  dargestellt; Blättchen aus A.; F. 159–160°. — *Isopropyl- $\alpha$ -stilbazolin*,  $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ , entstand, als eine alkoh. Lsg. des Isopropyl- $\alpha$ -stilbazols auf die fünffache theoretische Menge Na gegossen wurde. Dickflüssiges Öl;  $Kp_{10}$ . ca. 110°;  $Kp_{16}$ . ca. 176°;  $Kp_{76}$ . 300–305°; färbt sich bei längerem Stehen gelblich und scheidet allmählich weiße, leicht zerfließliche Nadeln ab. — Das Chlorhydrat,  $C_{16}H_{25}N \cdot HCl$ , wird am besten durch Übersichten konz. Salzsäure mit einer äther. Lsg. der Base dargestellt; Nadelchen; F. 150°. — Bromhydrat,  $C_{16}H_{25}N \cdot HBr$ . Nadeln; F. 148°. — Pt-Salz,  $(C_{16}H_{25}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ . Hellgelber, voluminöser Nd.; F. 85°; leicht zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1893–96. 22/6. [10/6.] Chem. Inst. der Univ. Breslau.)

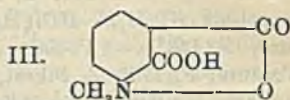
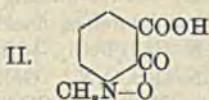
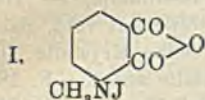
STELZNER.

W. Castner, *Über o-Nitrophenyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -pikolyalkin u. einige seiner Derivate*. Durch 8–9-stündiges Erhitzen berechneter Mengen o-Nitrobenzaldehyd und Aldehydkollidin ( $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin) mit etwas W. auf 150° entsteht *o-Nitrophenyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -pikolyalkin*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N \cdot C_2H_5$ ; seidenglänzende Nadeln aus A. + W.; F. 110°; ll. in A., Aceton; schwer l. in Ä.; unl. in W.; in verd. Salzsäure mit gelber Farbe l. — Au-Salz,  $C_{16}H_{16}O_3N_2 \cdot HAuCl_4$ . Grüner, krystallinischer Nd.; F. 138°; ll. in A.; schwerer l. in h. W. — Pt-Salz,  $(C_{15}H_{16}O_3N_2)_2PtCl_4$ . Orangerote, krystallinische Masse; F. 161°; ll. in W., verd. Salzsäure. — HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz,  $(C_{16}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl)_2HgCl_2$ . Krystallrosetten; ll. in A.; schwerer l. in h. W. — Durch Reduktion mit Sn oder Fe in salzsaurer Lsg. wird die Nitroverb. — allerdings mit sehr schlechter Ausbeute — in *o-Aminophenyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -pikolyalkin*,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N \cdot C_2H_5$ , übergeführt; gelbe Nadelchen aus A. + W.; F. 76°; ll. in A., Ä., Aceton; unl. in W. — Chlorhydrat,  $C_{16}H_{18}ON_2 \cdot HCl$ . Krystallin. Nd. aus A. + Ä.; F. 85°; ll. in A.; schwerer l. in W.; unl. in Ä. — Au-Salz,  $C_{16}H_{18}ON_2 \cdot HAuCl_4$ . Rote, rosettenförmige Krystalle; F. 117°; ll. in A., verd. Salzsäure. — Pt-Salz,  $(C_{16}H_{18}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Orangerote, sternförmige Krystalle; F. 134°. — Von Na + A. wird das o-Nitrophenyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -pikolyalkin zum *o-Aminophenyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -pikolyalkin*,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N \cdot C_2H_5$ , einem gelben Öl, reduziert. — Pt-Salz,  $(C_{15}H_{24}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Krystalle aus verd. Salzsäure; F. 126° unter Zers.; ll. in A. — Hg-Doppelsalz,  $(C_{15}H_{24}ON_2 \cdot HCl)_2HgCl_2$ . Gelber, amorpher Nd.; ll. in A., h. W. — Au-Salz,  $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot HAuCl_4$ . Dunkelgelb, amorph; ll. in A., verd. Salzsäure. — *Phenyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -pikolyalkin*,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3N \cdot C_3H_5$ , durch 10-stündiges Erhitzen von Benzaldehyd, Aldehydkollidin u. W. auf 150° erhalten; seidenglänzende Tafeln aus W.; F. 88°; ll. in A., Aceton, schwerer l. in Ä., h. W. — Au-Salz,  $C_{15}H_{17}ON \cdot HAuCl_4$ . Große Krystalle; F. 111°; ll. in A., HCl-haltigem W. — Pt-Salz,  $(C_{15}H_{17}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Dunkelgelbe Krystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1897–1901. 22/6. [10/6.] Chem. Lab. d. Univ. Breslau.)

STELZNER.

Alfred Kirpal, *Das Betaïn der Chinolinsäure*. Während Cinchomeronsäure

beim Erhitzen mit Methylalkohol und Jodmethyl im Rohr auf 100° das Betaïn der Cinchomeronsäure liefert, entsteht aus Chinolinsäure bei gleicher Behandlung das Jodmethylat der Nikotinsäure. Durch Erhitzen von Chinolinsäureanhydrid mit reinem Jodmethyl erhielt Vf. ein Jodmethyladditionsprod. (I.), das beim Erwärmen mit W. das Betaïn der Chinolinsäure, beim Erwärmen mit Alkohol den Ester des Jodmethyladditionsprod. liefert, aus dem durch Schütteln mit Silberoxyd der Ester des Betaïns entsteht. Für das Chinolinsäuremethylbetaïn kommen die beiden Konstitutionsformeln II. und III. in Betracht. Dafs dem Betaïn die Formel III. zukommt, geht



aus folgendem hervor. Durch kurzes Erhitzen von  $\alpha$ -Chinolinsäuremethylester mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° entsteht das Jodmethylat des Chinolinsäuremethylesters und nach längerem Erhitzen das Jodmethylat der Nikotinsäure u. nicht das Jodmethylat des Nikotinsäureesters. Es findet also keine Wanderung der Methylgruppe von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Carboxyl statt. Aus diesem Jodmethylat des Chinolinsäureesters entsteht beim Schütteln mit Silberoxyd ein Betaïnester, der mit dem aus Chinolinsäureanhydridmethyljodid und Methylalkohol dargestellten übereinstimmt. Da auch das Ag-Salz des freien Betaïns bei gelindem Erwärmen mit Jodmethyl und Methylalkohol den gleichen Ester giebt, ist für dasselbe die Formel III. bewiesen. — Bei Anwendung von Cinchomeronsäureanhydrid verläuft die Rk. in entsprechender Weise.

Experimenteller Teil. Aus 3 g Chinolinsäure, 7,5 g  $\text{CH}_3\text{J}$  und überschüssigem Methylalkohol entsteht nach vierstündigem Erhitzen auf 100° das Jodmethylat der Nikotinsäure, das beim Schütteln seiner wss. Lsg. mit Silberoxyd in *Trigonellin*,

$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$ , übergeht. Jodmethyl allein wirkt auf Chinolinsäure bei 100° nicht

ein, während Chinolinsäuremethylester beim Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  allein oder mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  unter Abspaltung der Methoxygruppe in Nikotinsäuremethyljodid übergeht. — *Chinolinsäuremethylbetaïn*,  $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)\left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle + \text{H}_2\text{O}$ . B.

Chinolinsäureanhydrid wird mit überschüssigem  $\text{CH}_3\text{J}$  4 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Das gebildete Chinolinsäureanhydridmethyljodid, eine rotbraune, kompakte M., wird in wss. Lsg. mit Silberoxyd geschüttelt. Dicke, monokline (ZEMLITSCHKA) Tafeln. F. (lufttrocken) 151°. Ll. in b. W., swl. in allen übrigen Lösungsmitteln. Geht beim Kochen mit W. nur sehr langsam, beim Kochen in Alkoholsuspension schnell unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in *Trigonellin* über. Der Krystallwassergehalt mufs bei 78° im Vakuum bestimmt werden, da bei längerem Erhitzen auf 100° tiefgreifende Zers. erfolgt. — Aus einer Lsg. von Chinolinsäuremethylbetaïn in h. konz. HCl scheidet sich beim Erkalten *Chinolinsäuremethylchlorid*,  $(\text{COOH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ , aus. Lange, farblose Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 220°. W. regeneriert das Betaïn. Durch Kochen mit alkoh. HCl wird  $\text{CO}_2$  abgespalten und Nikotinsäuremethylchlorid gebildet. — Die Salze des Chinolinsäuremethylbetaïns sind meistens in W. ll. Swl. ist das Ca-Salz, das durch Kochen mit überschüssigem  $\text{CaCO}_3$  erhalten wird. Farblose, dicke Prismen. Das Ag-Salz wird durch Digerieren der konz. wss. Lsg. des Betaïns mit Silberoxyd bei 60° gewonnen. Weifse, beiderseits spitze Prismen. — *Chinolinsäuremethylbetaïnmethylester*,  $\text{CO}_2(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)\left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$ , wird erhalten: 1. durch

Schütteln der methylalkoh. Lsg. des Chinolinsäureanhydridmethyljodids mit Silberoxyd; 2. durch halbstündiges Erhitzen von Chinolinsäuremethylester mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  auf 100° und Schütteln des neben Nikotinsäuremethyljodid entstandenen

Chinolinsäureestermethyljodids mit Silberoxyd; 3. durch kurzes Erwärmen des Ag-Salzes des Chinolinsäuremethylbetaïns mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Weiße, fettglänzende vier- oder sechsseitige Täfelchen. F.  $163^\circ$  (unter Zers.). Wird durch kochende  $\text{HCl}$  rasch verseift. — *Chinolinsäuremethylbetaïnmethylester*,  $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3) < \underset{\text{O}}{\text{CO}}$ .

Darst. nach 1. des Methylesters. GroÙe, glänzende Blättchen. F. gegen  $160^\circ$  (unter Zers.). — *Chinolinsäuremethylbetaïnamid*,  $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3) < \underset{\text{O}}{\text{CO}}$  +  $\text{H}_2\text{O}$ . B.

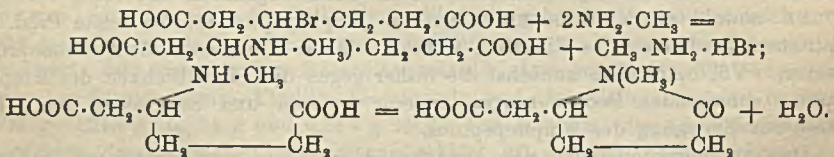
Betaïnmethylester wird mit konz.  $\text{NH}_3$  24 Stunden lang im geschlossenen GefäÙ stehen gelassen u. dann die Lsg. vorsichtig eingedunstet. Schwach gelbliche Tafeln und Pyramiden. Wird oberhalb  $200^\circ$  dunkel und zersetzt sich bei  $230^\circ$ . Ist sehr beständig gegen W., wird durch Kochen mit  $\text{HCl}$  leicht verseift. — Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Chinolinsäuremethylbetaïn wird die Betaïnbinding gesprengt u. das Chlormethylat des Chinolinsäureanhydrids gebildet, das mit W. das Betaïn, mit A. dessen Ester giebt. Analog verläuft die Einw. auf Cinchonensäure-betaïn (Apophyllensäure). (Monatshefte f. Chemie 22. 361—74. 31/5. [21/3\*] Lab. der deutschen Univ. Prag.)

ALEXANDER.

**H. Défournel**, *Über das basische Chininsaccharinat*. Mischt man die alkoh. Lsgg. je eines Moleküls wasserfreien Chinins und Saccharins, so hinterbleibt beim Eindampfen eine sirupöse, schwach fluoreszierende M., die sich nicht krystallisieren läÙt. Man erhält aber das *basische Chininsaccharinat*,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \underset{\text{SO}_3}{\text{CO}} > \text{NH} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , gut krystallisiert, wenn man eine lauwarme Lsg. von 2 Mol. Natriumsaccharinat in 60%igem A. mit einer Lsg. eines Moleküls basischen Chininsulfats in lauwarmem, 95%igem A. mischt, das Filtrat vom ausgeschiedenen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Wasserbade eindunstet und den bei  $100^\circ$  getrockneten Rückstand aus Holzgeist umkrystallisiert; Nadeln, F.  $194\text{—}195^\circ$  (Zers.), fast unl. in k. W., l. in 130 Tln. sd. W. Der Geschmack des Präparats ist anfangs süÙ, später bitter. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 606—7. 5/6. Lyon. Organ.-chem. Lab. d. medicin. Fakultät.)

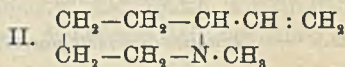
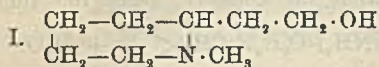
HELLE.

**Richard Willstätter u. Charles Hollander**, *Synthese der Ecgoninsäure*. Die S., welche bei der Oxydation von Ecgonin, sowie von Tropin als Nebenprodukt der Tropinsäure auftritt (LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2518; 24. 606) ist von WILLSTÄTTER und BODE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 519; C. 1901. I. 702) als *N-Methylpyrrolidon- $\alpha$ -essigsäure* erkannt worden. Durch ihre jetzt gelungene Synthese ist zugleich der erste direkte Beweis für die Existenz eines Pyrrolidinringes im Tropin und Ecgonin erbracht worden. — Die  $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Hydromukonsäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , geht durch Erhitzen mit  $\text{HBr}$  in Eg. in  $\beta$ -Bromadipinsäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  (Prismen; F.  $147^\circ$ ; zwl. in W.), über, welche beim Erhitzen mit Methylamin in Bzl. fast quantitativ *r-Ecgoninsäure* ergibt:

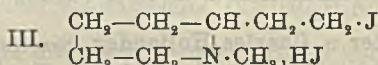


Die synthetische S. krystallisierte aus Aceton oder Essigester in Nadeln vom F.  $93\text{—}94^\circ$ . — Ag-Salz. Nadelchen; zers. sich bei  $240^\circ$ ; zll. in k. W. — Cu-Salz. Smaragdgrüne Prismen aus W. + Aceton; sll. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1818—19. 22/6. [10/6.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

**Martin Heidrich**, *Über das N-Methyl- $\alpha$ -vinylpiperidin*. Die Darst. dieser Base gelingt besser als nach dem früheren Verf. (LADENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1061; LIEBIG's Ann. 301. 136) wie folgt: 8 g *N-Methyl- $\alpha$ -pipekolyalkin* (I.) werden mit der 3-fachen Menge konz. Salzsäure 2 Stunden auf 165—175° erhitzt; der nur wenig gefärbte Röhreninhalt wird eingeengt, mit verd. Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf behandelt. Das leicht übergehende *N-Methyl- $\alpha$ -vinylpiperidin* (II.)



wird über Kali in der Wärme getrocknet u. zweimal im Vakuum fraktioniert. Stark coninartig riechendes Öl;  $Kp_{12}$ , 60°; wl. in W.; leichter l. in A., Ä.; polymerisiert sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Aufbewahren. — Pt-Salz,  $(C_8H_{16}N\cdot HCl)_2PtCl_4$ . Stark glänzende, rötliche, büschelförmig verwachsene Nadeln, bezw. pyramidenähnliche Krystalle aus Salzsäure oder W.; F. 188°; wl. in k. W., A. — Au-Salz,  $C_8H_{16}N\cdot HAuCl_4$ . Kurze, verwachsene Krystalle aus W. von mittlerer Temperatur; F. 115—120°; wl. in k. W., leichter l. in A.; wird von sd. W. unter Abscheidung von Gold zers. — Bei der Reduktion des *N-Methyl- $\alpha$ -vinylpiperidins* mit Zinn + Salzsäure muß ein Überschuf der S. vermieden werden, da er die ohnehin schon schlechten Ausbeuten verringert; das entstehende *N-Methyl- $\alpha$ -äthylpiperidin*,  $C_8H_{18}N(CH_3)(C_2H_5)$ , wurde als farbloses, in W. wl. Öl vom Kp. 152° erhalten, das sich beim Aufbewahren rasch veränderte. — Au-Salz,  $C_8H_{11}N\cdot HAuCl_4$ . Gelbe, stark glänzende Nadeln; F. 119—120°; wl. in k. W.; leichter l. in h. W., A. —  $HgCl_2$ -Doppelsalz,  $C_8H_{17}N\cdot HCl\cdot 6HgCl_2$ . Glänzende Kryställchen; F. 201—206°; wl. in k. W. — Pikrat,  $C_8H_{17}N\cdot C_6H_5O_7N_9$ . Gelbe, glänzende Nadeln aus W.; F. 175 bis 176°; ll. in h. W., A. — Bei einem Spaltungsversuch des *N-Methyl- $\alpha$ -pipekolyalkins* mit Bromcamphersulfosäure wurde zwar ein krystallisierendes Salz erhalten, doch war die aus letzterem abgeschiedene Base optisch-inaktiv. — Erhitzt man 4 g des Alkins mit 18—20 g bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und  $\frac{1}{4}$  g rotem Phosphor 10 Stdn. im Rohr auf 120—125°, so bildet sich das *Jodhydrat des N-Methyl- $\alpha$ -pipekolyalkinjodids* (III.) Gelbliche Nadeln; F. 163° (aus Bzl.); F. 155—158° (aus



A. + Ä.); ll. in W., A., Chlf., Bzl.; liefert bei der Einw. von feuchtem  $Ag_2O$  *N-Methylpipekolyalkin*, neben wenig *N-Methyl- $\alpha$ -vinylpiperidin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1889—93. 22/6. [10/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

**Sigmund Fränkel** und **Leo Langstein**, *Über die Spaltungsprodukte des Eiweißes bei der Verdauung*. III. *Über das sogenannte Amphopepton*. Unter Amphopepton versteht man nach KÜHNE den in konz. Ammonsulfatlsgg. löslichen Teil des Peptons im Gegensatz zu den unlöslichen Albumosen. Das Amphopepton giebt alle Farbenrk. der Eiweißkörper, während die Eiweißfällungsmittel fast völlig versagen. KÜHNE, sowohl wie NEUMEISTER halten das Amphopepton für das letzte Prod. der peptischen Verdauung des Eiweißes, während sie die Albumosen für Zwischenprodd. ansehen. Vf. besprechen zunächst die bisher gegen die Einheitlichkeit des Amphopeptons sprechenden Beobachtungen anderer Autoren und beschreiben dann ihre Verss. zur Zerlegung des Amphopeptons.

Das Amphopepton läßt sich zunächst durch A. in zwei Fraktionen zerlegen. Die alkohollösl. Fraktion giebt weder die MILLON'sche Rk., noch die Xanthoproteinrk., noch die MOLISCH'sche Rk. mit  $\alpha$ -Naphtol und  $H_2SO_4$ , scheidet beim Kochen mit Alkali u. Bleisg. kein PbS ab und giebt von den Farbenrk. der Eiweißkörper nur die Biuret. Durch Benzoylieren nach BAUMANN-SCHOTTEN konnte die alkohollösl.

Fraktion noch in einen geringeren S-haltigen u. einen größeren S-freien Anteil zerlegt werden. Der S-haltige Anteil enthält den S in fester Bindung (nicht als SH-Gruppe) u. ist als die Muttersubstanz des Laurins anzusehen. Die Hauptmenge der alkohollösl. Fraktion giebt eine in Ä. lösl. Benzoylverb. Dieser Substanz fehlt der aromatische Komplex des Tyrosins u. ebenso die Kohlehydratgruppe. Sie steht den Protaminen, nach KOSSEL den einfachsten Eiweißkörpern, nahe, giebt aber im Gegensatz zu diesen kein leicht krystallisierendes Chlorhydrat. Auch die alkoholunl. Fraktion besteht aus mindestens zwei Substanzen. Die eine giebt die Biuretrk., die Xanthoproteinrk., die MILLON'sche Rk. und in besonders starkem Grade die MOLISCH'sche Rk., während Vf. die andere Substanz für das in Abhandlung II. (Monatshefte f. Chemie 19. 747; C. 99. I. 696) beschriebene Albumin halten.

Experimenteller Teil. Gereinigtes Hühnereiweiß wird mit 2%<sub>100</sub>ig. HCl und reinstem Pepsin durch 16tägige Einw. verdaut. Sobald eine Probe die Phloroglucinvanillinrk. nicht mehr giebt, wird neue HCl hinzugefügt.

a. Darstellung von Pepton mittels Ammonsulfat. Die Verdauungsf. wird in der Siedehitze mit Ammonsulfat gesättigt, das Filtrat mit 96%<sub>10</sub>ig. A. versetzt, die alkoh. Lsg. abgehoben und der A. abdestilliert. Der rückständige Sirup von Ammonsulfatkrystallen befreit und in absol. A. gegossen. Es scheidet sich die alkoholunl. Fraktion aus, während aus dem Filtrate die alkohollösliche Fraktion durch Ä. gefällt wird.

b. Darstellung des Peptons durch Alkohol und Äther. Wird die Verdauungsf. im Vakuum eingedampft, der rückständige Sirup mit 96%<sub>10</sub>igem A. aufgenommen, die alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt, die Fällung in absol. A. gelöst u. wieder mit Ä. gefällt, so wird eine in W. ll., aber nicht hygroskopische Substanz erhalten, deren wss. Lsg. durch Ammonsulfat nicht gefällt wird. Die Substanz giebt weder die MOLISCH'sche, noch die MILLON'sche, noch die Sulfhydrilrk., enthält noch festgebundenen S, giebt aber ebenfalls eine S-freie Benzoylverb. Bei der Verdauung von Eiweiß durch Phosphorsäure statt mit HCl wurden entsprechende Resultate erhalten.

Aus den Unterss. der Vf. geht hervor, daß Amphopepton ein Gemenge von vier chemisch differenten Körpern ist, die alle zusammen nur die Rkk. einiger im Eiweiß enthaltenen Gruppen zeigen. Das gesamte Eiweißmolekül kann demnach nicht in die unter „Pepton“ verstandenen Körper umgewandelt werden und ebenso wie diese müssen einige Albumosen Endprod. der Verdauung sein. (Monatshefte f. Chemie 22. 335—45. 31/5. [7/2.\*] Lab. v. Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Walter Erb, *Über das Salzsäurebindungsvermögen einiger reiner Eiweißkörper.* Vf. wendet das von COHNHEIM u. KRIEGER (Z. Biolog. 40. 95; C. 1900. II. 584) zur Bestimmung des Salzsäurebindungsvermögens der Eiweißkörper angegebene Verf. bei Heteroalbumose, krystallisiertem Eieralbumin, krystallisiertem Serumalbumin und krystallisiertem pflanzlichen Vitellin an. Man könnte erwarten, die von 1 g eines bestimmten Eiweißkörpers gebundene Menge HCl bleibe unter allen Bedingungen konstant. Dies ist nicht der Fall; die in Bindung gehende Säuremenge wächst vielmehr mit dem Ansteigen des zugesetzten Säurequantums bis zu einem bestimmten Grenzwert, der maximalen Säurekapazität. Die maximalen Säurekapazitäten für je 1 g Serumalbumin, Vitellin, Eieralbumin und Heteroalbumose sind respektive 0,204 g, 0,212 g, 0,234 g und 0,314 g HCl. Die Zunahme der Säurebindung beim Anwachsen der zugesetzten Säuremenge erklärt Vf. aus der hydrolytischen Dissociation der Eiweißsalze, welche abnimmt beim Ansteigen des Säureüberschusses. (Z. Biolog. 41. [N. F. 23.] 309—30. Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) BURIAN.

Friedrich Krüger, *Über die Fällbarkeit einiger Eiweißkörper durch Chloroform.* Bekanntlich hat SALKOWSKI (Ztschr. physiol. Ch. 31. 329; C. 1901. I. 333)

angegeben, daß das Chloroform eiweißfällende Eigenschaften besitze. Vf. sieht sich durch diese Angabe veranlaßt, einige denselben Gegenstand betreffende Beobachtungen, die er selbst und seine Schüler GRAUBNER u. MEINSHAUSEN vor 11, resp. 10 Jahren gemacht haben, und die teilweise bereits in den Dissertationen der letztgenannten (Dorpat 1890, resp. 1891) niedergelegt sind, jetzt ausführlich mitzuteilen. Aus der Mucosa von Kälber-, Hunde- oder Schweinedarm, ferner von Hunde- oder Kälbermagen und endlich von Rinderharnblase wurden bei Zimmertemperatur durch Extraktion mit gesättigter Chlf.-W.-Lsg. Auszüge hergestellt. In 3—4 Tagen setzte sich in den klar filtrierten Auszügen ein Nd. ab, der 0,3—0,75% Asche u. viel P enthielt, im übrigen die elementare Zus. der Eiweißstoffe zeigte, deren Farbenrk. gab und durch Pepsinsalzsäure vollständig verdaut wurde. Vf. nennt ihn *Mucosalbumin*. Anfänglich ist dasselbe in W. l., verliert aber allmählich seine Löslichkeit. — Auch Eieralbumin wird durch Chlf. gefällt; Blutserum giebt nur eine geringe Trübung. Hämoglobin wird nicht nur, wie FORMÁNEK angiebt, bei 50—55° C., sondern auch bei Zimmertemperatur durch Chlf. quantitativ gefällt. — Die durch Chlf. niedergeschlagenen Eiweißkörper verhalten sich hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse den durch Hitze koagulierten Eiweißsubstanzen ganz ähnlich. (Z. Biolog. 41. [N. F. 23.] 341—59. Tomsk.)

BURLAN.

### Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Zusammensetzung einiger Koniferensamen*. Im Anschluß an frühere Arbeiten wurden die Samen von *Abies pectinata*, *Larix europaea*, *Pinus silvestris*, *maritima* und *Cembra* (bei den beiden letzten Kerne und Schalen getrennt) einer umfassenden qualitativen und quantitativen Unters. unterworfen. Vf. erörtert die benutzten Methoden und berichtet eingehend über die Ergebnisse in bezug auf N-haltige Bestandteile, in Ä. l. Stoffe, Kohlehydrate, in A. l. Stoffe und Aschenbestandteile ( $P_2O_5$ ). Die Samen zeigten qualitativ keine großen Unterschiede; sie enthielten alle neben Eiweißkörpern u. fettem Öl invertierbare Kohlehydrate, unter denen sich wahrscheinlich überall Rohrzucker befindet. Vier von den Samen enthielten Schleimsäure liefernde Kohlehydrate. Bei *Pinus Cembra* wurde Stärkemehl, bei *Abies pectinata* ein flüchtiges Öl und ein roter Farbstoff gefunden. Die quantitative Zus. ist dagegen recht verschieden. Vf. weist darauf hin, daß der Rohfasergehalt und die als N-freie Extraktstoffe in Anrechnung gebrachten Substanzen kein genaues Bild von der Zus. der Samen liefern, daß zweckmäßiger die in W. l. Stoffe, Stärkemehl und die in W., Malzextrakt und Ä. unl. Stoffe zu bestimmen sind, denn es ist kaum zu bezweifeln, daß letztere vielleicht in ihrem ganzen Betrage aus Zellwandbestandteilen bestehen und daher einen Maßstab zur Beurteilung der Quantität der Schalen geben können. Die vom Vf. schon früher auch für Futtermittel empfohlene Bestimmung dieser Stoffe (aufeinanderfolgendes Behandeln der Substanz mit genannten Lösungsmitteln und Abrechnung des noch vorhandenen Proteins u. der Asche) kann bei stärkefreien Substanzen durch direkte Bestimmung der in W. l. N-freien Stoffe ersetzt werden. Vf. sieht in seinen Resultaten einen erneuten Beweis dafür, daß die Rohfaserbestimmung gerade bei Pflanzensamen von geringem Wert ist, u. daß eine getrennte Analyse von Kernen und Schalen das richtigste Bild von der Zus. der Samen giebt. (Landw. Ver.-Stat. 55. 267—307. 30/6. Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechnikums.)

MACH.

E. Winterstein, *Die stickstoffhaltigen Bestandteile grüner Blätter*. Durch aufeinanderfolgende Behandlung einer Anzahl vorher mit sd. W. extrahierter grüner Blätter (Lupine, Spinat, Rofskastanie, Buche, Kopfsalat) u. jungen Pflänzchen (Klee, Bohne, englisches Raygras, Luzerne) mit schwach alkal. Fl. und mit 1%ig. Natron-



lauge und durch Ausfällen des Extraktes mit Essigsäure wurden im Verhältnis zum Gesamtproteingehalt nur unbedeutliche Mengen von meistens dunkelgefärbten Stoffen mit wechselndem N-Gehalt gewonnen. Dagegen wurden aus den zum Teil reichlich N-haltigen Rückständen bei Spinat und Lupine nach dem Erwärmen mit 30%iger Salzsäure starke, durch Phosphorwolframsäure fällbare Ndd. erhalten, die nach dem Zerlegen mit Barytlag. hellgelbe, die Rkk. der Eiweißstoffe zeigende Substanzen lieferten. Vf. beobachtete ähnliche Erscheinungen bei der Unters. von gepulverten Pilzen und vermutet, daß die Eiweißstoffe in Verb. mit anderen Atomkomplexen, wahrscheinlich Kohlehydraten, vorhanden sind. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 19. 326—30. 5/7. [25/5.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechnikums.) MACH.

Richard Otto, *Zusammensetzung des einjährigen Holzes der Obstbäume nach den vier verschiedenen Himmelsgegenden.* Die auf Bestimmung von W., Asche, N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO u. MgO sich erstreckende Unters. von einjährigen Trieben ergab in der Zus. wohl wesentliche, aber nicht nach bestimmten Gesetzen wechselnde Unterschiede nach den vier Himmelsgegenden. Danach dürfte es weder hinsichtlich der chemischen Zus. des Holzes, noch zum Zweck einer besseren Ausbildung desselben gerechtfertigt sein, einen Obstbaum immer nach einer bestimmten Himmelsgegend zu pflanzen. (Gartenflora 50. 177—80. [Januar.] Proskau. Vers.-Stat. d. pomolog. Inst.; Sep. v. Vf.) MACH.

Richard Otto, *Zusammensetzung verschiedener Apfelsorten.* Vf. berichtet über die Zus. einer größeren Anzahl Apfelsorten aus dem Sommer 1900. Es wurden besonders die für Obstverwertung (Weinbereitung) in Betracht kommenden Bestandteile berücksichtigt. Infolge der sehr günstigen Witterung des Jahres 1900 lassen sich wesentliche Verschiedenheiten zu Gunsten der letztjährigen Ernte gegenüber der von 1898 erkennen, die sich besonders in einer bedeutenden Säureabnahme u. Zuckerrückgang äußerten. (Gartenflora 50. 259—63. [Februar.] Proskau. Vers.-Stat. d. pomolog. Inst. Sep. v. Vf.) MACH.

Richard Otto, *Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der Äpfel beim Lagern.* Vf. bestimmte in einer Anzahl Apfelsorten zur Zeit der Reife im „pomologischen Sinne“ und nach 9—13 wöchentlichem Lagern Säure-, Zucker-, Stärke-, Extraktgehalt und D. der aus den Äpfeln hergestellten Moste. Stärke wurde nur bei zwei Sorten und auch nur bei der ersten Unters. gefunden. Es wurde in den meisten Fällen eine konstante und ziemlich beträchtliche Abnahme (nur in zwei Fällen geringe Zunahme) der D. und des Gehaltes an Zucker und Extrakt nach der Lagerung festgestellt, während die Säure stets abnahm. Die Äpfel wurden zunächst durch Verdunstung von W. zuckerreicher und relativ säureärmer, nehmen jedoch bei längerem Lagern infolge von Veratmung und anderen Zersetzungs Vorgängen an Zucker und Extraktgehalt erheblich ab. (Gartenflora 50. 1—4. [April.] Proskau. Vers.-Stat. d. pomolog. Inst.; Sep. v. Vf.) MACH.

Richard Windisch, *Einwirkung des Formaldehyds auf die Keimung.* Frühere Verss. an Cerealien wurden auf weiße Lupinen, Erbsen, Pferde- und Sojabohnen, Lein, Mais, Raps, Luzerne und Klee ausgedehnt. Die tabellarisch wiedergegebenen Ergebnisse der mit 0,02—0,4%ig. Lsg. ausgeführten Keimverss. lassen erkennen, daß bei konzentrierteren Quellfl. mehr Tage zur Keimung nötig waren, daß je größer die Anzahl der Tage, desto kleiner das Keimprozent wurde, und daß die Einw. sich besonders in Keimenergieverzögerung äußerte. Am widerstandsfähigsten auch gegen 0,4%ig. Lsg., die fast alle anderen Samen tötete, erwies sich Mais, dann folgten Pferdebohnen, Sojabohnen, Lupinen, Erbsen, Klee, Luzerne, Lein, Raps. Lein und Raps werden von 0,1%ig. Lsg. fast völlig getötet, auch 0,05%ig. Lsg. war bei ihnen

und bei Erbsen, Luzerne und Klee von schädlicher Wirkung. (Landw. Ver.-Stat. 55. 241—52. 30/6. Keszthely. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

**Wilhelm Kinzel**, *Keimung von Cuscuta lupuliformis Krocker*. Dieser allmählich aufkommende, Weidenpflanzungen schädigende Schmarotzer zeigt eigentümliche Keimungsverhältnisse, die Vf. durch seine Unterss. klarzustellen suchte. Die halbreifen Samen zeigten im allgemeinen hohe Keimzahlen, während die völlig reifen nur zu höchstens 5% keimten. Vf. giebt eine eingehende Erklärung dieser Erscheinung, die wohl in einer noch nicht vollständigen Anpassung an unser Klima zu suchen ist. Es darf als erwiesen gelten, daß mit Ausnahme von *Cuscuta europaea*, von der im Herbst halbreife Samen überhaupt nicht und reife erst nach langer Zeit keimten, die für die Kulturgewächse in Betracht kommenden Seidensamen große Neigung besitzen, schon im halbreifen Zustande auszukeimen. Die im Herbst angestellten Verss. sollten im Frühjahr zu Ende geführt werden. (Landw. Vers.-Stat. 55. 255—66. 30/6. Frankfurt a. O.) MACH.

**W. Zaleski**, *Eiweißbildung in den Pflanzen*. Im Anschluß an frühere Unterss. über die Eiweißbildung beim Keimen von *Allium Cepa* stellte Vf. fest, daß auch im Ruhezustand geringe Zunahme des Prozentsatzes an Eiweiß-N in Bezug auf Gesamt-N eintrat. Eine weit stärkere Zunahme der Eiweißstoffe wurde beobachtet, wenn in vier Stücke zerschnittene Zwiebeln einige Tage in feuchter Luft unter verdunkelter Glasglocke gehalten wurden. (Die so weit als möglich gleichartige Kontrollportion wurde sofort getrocknet und analysiert.) Die Zunahme unterblieb bei Anwendung einer Wasserstoffatmosphäre, so daß Ggw. von O als notwendige Bedingung erscheint. Die Größe der Zerkleinerung ist nur bis zu einer bestimmten Grenze von Einfluß. Desgleichen liefs sich bei Wurzeln und Knollen, die durch erhebliche Mengen von Nichteiweißverb. und N-freien Reservestoffen dazu geeignet sind (*Beta vulgaris*, *Daucus carota*, *Petroselinum sativum*, *Apium graveolens*, *Solanum tuberosum*, *Dahlia variabilis*) durch dieselbe Behandlung eine mit großer Geschwindigkeit eintretende Eiweißsynthese hervorrufen. Die Größe der Synthese, die wahrscheinlich nur bis zu einer gewissen Grenze geht, ist verschieden nach dem anfänglichen Eiweißgehalt, der wieder von der Zeit des Vers. abhängt, da auch während der Ruheperiode B. von Eiweiß allmählich erfolgt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 19. 331—39. 5/7. Nowo-Alexandria. Pflanzenphysiol. Lab.) MACH.

**P. Bielfeld**, *Zur Frage über die amylolytische Wirkung des Speichels*. Bei Verss., die unternommen wurden, um die Angaben HOFBAUER'S (PFLÜGER'S Arch. 65. 503; C. 97. I. 392) über die physiologischen Schwankungen der diastatischen Kraft des Speichels nachzuprüfen, ergab sich die sehr auffallende Thatsache, daß die durch Speichel oder Ptyalinlg. in einem bestimmten Zeitraum gebildete Zuckermenge von der angewendeten Fermentmenge unabhängig ist, dagegen durch die absolute Quantität der verwendeten Stärke bestimmt wird; die Konzentration des Stärkekleisters ist hierbei belanglos. (Z. Biolog. 41. (N. F. 23.) 360—67. Tomsk. Med.-chem. Lab.) BURIAN.

**Friedrich Krüger**, *Zur Kenntnis der quantitativen Pepsinwirkung*. Während die Wirkung des Ptyalins in quantitativer Beziehung auffallenderweise von der Menge des verwendeten Ferments unabhängig ist und nur durch die absolute Stärkemenge bestimmt wird (s. vorst. Ref.), wächst beim Pepsin, wie Vf. zeigt, mit der Fermentmenge auch die Menge der Fermentationsprodd., aber nicht proportional der ersteren, sondern in abnehmendem Verhältnisse. Ferner ist beim Pepsin nicht bloß die absolute der Verdauung unterworfenen Eiweißmenge, sondern auch die Konzentration des Verdauungsgemisches an Eiweiß für den Ablauf der Verdauung

von Bedeutung, da die quantitative Pepsinwirkung mit sinkender Eiweißkonzentration ansteigt, allerdings nicht proportional der Verdünnung. (Z. Biolog. 41. [N. F. 23.] 378—92. Tomsk.)  
BURIAN.

Fr. N. Schulz, *Über die Ursache der Zunahme der Eiweißzersetzung während des Hungerns*. Vf. hält gegenüber den Ausführungen von KAUFMANN (Z. Biolog. 41. 75; C. 1901. I. 636) an seiner Anschauung über das Zustandekommen der prä-mortalen N-Steigerung bei Hungertieren fest. (Z. Biolog. 41. [N. F. 23.] 368—77. Jena. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.)  
BURIAN.

Leon Asher u. Holmes C. Jackson, *Über die Bildung der Milchsäure im Blute nebst einer neuen Methode zur Untersuchung des intermediären Stoffwechsels*. Vff. liefern einen Beitrag zur Lösung der viel bearbeiteten Frage, ob die im Tierkörper als intermediäres Stoffwechselprod. entstehende Fleischmilchsäure aus den Kohlehydraten oder aus den Eiweißstoffen hervorgeht. Wird bei künstlicher Durchströmung überlebender Organe dem Durchströmungsblute Traubenzucker zugesetzt, so wird nicht mehr Milchsäure gebildet, als bei Transfusion mit zuckerfreiem Blute. Auch bei Anwendung einer von den Vff. ausgearbeiteten Methode zur Ausschaltung der Nieren und aller übrigen Baucheingeweide aus dem Blutkreislauf lebender Tiere ergab sich, daß intravenöse Injektion von Traubenzucker keine Mehrbildung von Milchsäure zur Folge hat. Eine Entstehung von Milchsäure aus Zucker im Tierkörper läßt sich somit nicht nachweisen; es erscheint deshalb wahrscheinlicher, daß die erstere im Organismus aus Eiweißstoffen gebildet wird. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Z. Biolog. 41. [N. F. 23.] 393—436. Bern. Physiol. Univ.-Inst.)  
BURIAN.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Küttner u. Chr. Ulrich, *Der Nachweis einer Beimischung von Bierhefe in Prefshefe nach Bau*. Vff. haben die Methode von BAU (LUNGE, Chem.-techn. Unters.-Methoden III. 418) nachgeprüft, indem sie reingezüchtete obergärige Hefe, sowie Prefshefe aus einer Fabrik mit bekannten Mengen Bierhefe versetzten und auf eine 1%ige Lsg. von Raffinose einwirken ließen. Die Prüfung hat die Zuverlässigkeit der BAU'schen Methode voll bestätigt. (Z. öffent. Chem. 7. 185—86. 30/5. [25/5.] Leipzig.)  
WOY.

H. Herzfeld, *Zum Nachweis von Bierhefe in Prefshefe*. Vf. hat ebenfalls wie KÜTTNER u. ULRICH (vorst. Ref.) nicht gefunden, daß nach der Methode von BAU eine unzweifelhaft reine Prefshefe verdächtigt wurde. Er hat allerdings stets nur nach 24 Stunden beobachtet, da in der Praxis Fälschungen mit 5% und weniger kaum vorkommen dürften. Vf. bedient sich nebenher mit voller Übereinstimmung zur BAU'schen Methode folgender eigenen Methode. Man schüttelt 10 ccm einer 1%ig. Melitrioselsg. mit 1 g Hefe gut durch u. füllt mit dem Gemisch ein EINHORN'sches Gärungssaccharimeter in derselben Weise wie bei Harnunterss. Stellt man das Saccharimeter in einen Thermostaten bei 30°, so entwickelt eine Prefshefe, die mindestens 5% Bierhefe enthält, in 24 Stunden wenigstens 4—5 ccm Kohlensäure, reine Prefshefe nach dem alten (Wiener) Verfahren nie mehr als 3 ccm, Luftheife nicht mehr als 4 ccm.

Der von LANGFURTH (S. 236) ausgesprochenen Verurteilung der BAU'schen Methode bezüglich ihres Wertes für Handelshefen kann Vf. durchaus nicht beitreten. Für Hefe nach dem alten Verf. sind die Resultate, die nach der BAU'schen Methode gewonnen werden, unbestreitbar. Ist bei einer Luftheife nach 24 Stunden vollständige Vergärung eingetreten, so wird man die Hefe als verdächtig bezeichnen und, wie bei

der Milch die Stallprobe, hier die Fabrikprobe beantragen. Es wird festzustellen sein, aus welcher Fabrik die Hefe stammt, und wie sich die Hefe dieser Fabrik nach der BAU'schen Methode verhält. Zeigt die Hefe dieser Fabrik nach 24 Stdn. volle Vergärung, so ist damit noch nicht bewiesen, daß die untersuchte Hefe nicht einen Zusatz von Bierhefe erhalten hat, aber man wird dann auf den Nachweis verzichten oder andere Wege zum Nachweis einschlagen müssen. Zeigt die Hefe der Fabrik nach 24 Stunden keine volle Vergärung, und zwar beständig in einer genügenden Reihe von Generationen, so ist die Fälschung der fraglichen Hefe nachgewiesen. (Z. öffent. Ch. 7. 220—21. 30/6. [20/6.] Berlin.) Woy.

J. Grüss, *Über Oxydaseerscheinungen der Hefe*. Die von EFFRONT u. TOLOMEI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 5. 52; C. 96. I. 777) mitgeteilten Beobachtungen lassen darauf schließen, daß in der Hefe eine Oxydase vorhanden sein muß. Für seine Verss., diese Folgerungen sicher zu stellen, benutzte Vf. Rkk., die den Begriff der „Oxydase“ nach folgenden Eigenschaften feststellen ließen: 1. muß die Oxydase aus der Luft O aufnehmen, ohne sich mit ihm zu vereinigen, sie muß ihn dagegen auf andere Körper übertragen; letztere werden dadurch oxydiert. — 2. Dieser Oxydationsvorgang muß fortgesetzt erfolgen; wird das oxydierte Substrat fortgenommen u. werden neue Mengen davon hinzugebracht, so müssen auch diese oxydiert werden. — 3. Durch Erhöhung der Temperatur muß die O-übertragende Eigenschaft verändert u. schließlich vernichtet werden. Diese drei Postulate bedingen die enzymatische Natur. — Die in der Hefe sich kundgebende Oxydase hat Vf. nicht isolieren können; dagegen läßt sich aus (obergäriger) Hefe ein Presssaft gewinnen, welcher die Oxydasereaktionen liefert, wenn die Hefe längere Zeit an der Luft gelegen hat und dann mit Glycerin behandelt worden ist.

Die Oxydase in der Hefe hat als Sauerstoffüberträger die gleiche Eigenschaft, wie die in ruhender Gerste vom Vf. nachgewiesene Oxydase (Spermoxydase): Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid wird oxydiert, nicht aber Guajak. In der Hefezelle sind auch keine „deckenden Stoffe“ zugegen, welche die Guajak-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rk. verhindern. — In der Regel reagiert die abgepresste, gelagerte untergärige Hefe auf Tetrapapier (mit Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid getränktes Filtrierpapier), aber nicht auf das mit Soda imprägnierte Tetrapapier. Die abgepresste, gelagerte obergärige Hefe reagiert umgekehrt. Als Sauerstoffüberträger wirkt die Hefe ähnlich wie die Essigsäurebakterien und andere Fermente.

Der Glycerinextrakt der obergärigen Hefe reduziert ammoniakal. Silberlsg., nicht aber FEHLING'sche Lsg., derjenige der untergärigen vermag die Silberreduktion nur in sehr geringem Maße auszuführen. Vf. nennt diesen Körper „Reduktionskörper“ und schreibt ihm die Fähigkeit zu, die Färbung des Tetrapapiers durch obergärige Hefe zu verhindern, und die des Tetrasodapapiers zu veranlassen. Der den Reduktionskörper enthaltende Glycerinextrakt färbt sich in ähnlicher Weise bei Zusatz von Soda braun, wie Pyrogallussäure in alkal. Lsg. Diese Erscheinung ist keine „oxydasische“. Der Reduktionskörper u. die Hefeoxydase sind schon dadurch unterschieden, daß ersterer mit Glycerin extrahierbar ist, letztere aber dadurch nicht aus den Zellen herausgebracht werden kann. Als Hauptresultat ergibt sich demnach: ein in der Hefe vorkommender, reduzierend wirkender Extraktionsstoff kann die oxydasische Erscheinung derselben gegen Tetramethyl-p-phenylendiaminsalze maskieren. (Forts. folgt.) (Wchschr. Brauerei 18. 310—12. 14/6.) PROSKAUER.

R. Albert, *Neuere Versuche mit zellenfreier Gärung*. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1900. II. 1. Hälfte. — C. 1900. I. 677. 678. 1034; 1901. I. 469.) ROTH.

J. Grüss, *Über Oxydaseerscheinungen der Hefe* (s. voriges Ref.) Die „oxydasischen“ Erscheinungen der Hefe hängen einerseits von dem Entwicklungszustand

der Hefe ab, andererseits beeinflusst auch der Säuregehalt, unabhängig von jenem Zustand, die Wirkung. Der „Reduktionskörper“ verschwindet beim Lagern der Hefe an der Luft allmählich. Kurz nach der Gärthätigkeit sind die Hefezellen mit dem Reduktionskörper derart angefüllt, daß ihre oxydatische Wirkung verhindert wird. Nachdem aber der sog. Vakuolenzustand eingetreten ist, erfolgt die Änderung dieses „pseudoanoxydatischen“ Zustandes, indem die Zellen auf ein geeignetes Reagens einwirken. Durch die Einw. des Sauerstoffs auf die Vakuolen enthaltenden Zellen erfolgt eine zweite Änderung des Oxydasezustandes, die sich durch eine entsprechende Änderung den Reagenzien gegenüber verfolgen läßt.

Der „Reduktionskörper“ entsteht während der Gärung, und zwar analog der B. des Glykogens. Man kann das Gesetz aufstellen: Wird ein Zucker durch eine Hefe vergärt, so zeigt sich dies in einer Veränderung ihrer oxydatischen Wirksamkeit. — Einw. niedriger Temperaturen (0—3° C.) auf die Hefezellen schwächt deren Oxydase, Temperaturen von 60—65° töten letztere ab; auch A. von 96% wirkt schwächend auf das Enzym ein. (Wchschr. Brauerei 18. 318—21. 21/6.) PROSKAUER.

Gab. Bertrand u. R. Sazerac, *Über eine biochemische Differenzierung der zwei hauptsächlichsten Essigsäurefermente*. Die beiden bekanntesten Essigsäurefermente, das *Mycoderma aceti* PASTEUR und das *Bacterium xylinum* BROWN (Sorbosobacterium) lassen sich durch ihr Verhalten gegenüber einer glycerinhaltigen Nährlsg. sicher voneinander unterscheiden. Während letzteres Ferment (vgl. BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 842 u. 984; C. 98. I. 884 u. 985) das Glycerin rasch zu Dioxyceton umwandelt, greift das erstere das Glycerin kaum an, keinesfalls aber entstehen dabei andere Prodd., als die der vollständigen Verbrennung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1504—7. [17/6.\*].) DÜSTERBEHN.

## Pharmazeutische Chemie.

C. Binz, *Der Gehalt natürlicher Eisenwässer an gelöstem Eisen*. Proben verschiedener im Handel befindlicher Eisenwässer ergaben einen nur geringen Gehalt an gelösten Ferroverb. Dieselben hatten sich vielmehr beim Lagern der Flaschen in Form unl. Ferriverbb. bereits ausgeschieden und namentlich an den Flaschenwandungen abgelagert. Unter 13 untersuchten Wasserproben war nur eine in für Heilzwecke brauchbarem Zustande, ein Beweis, daß es möglich ist, die Füllung so auszuführen, daß sich das W. genügend lange hält. Die meisten Proben waren also für therapeutische Zwecke so gut wie wertlos. (Dtsch. med. Wchschr. 27. 212—13. Bonn.) PROSKAUER.

A. Schulte im Hofe, *Die Kultur und Fabrikation von Thee in British-Indien und Ceylon*. An der an diesen Vortrag sich anschließenden Diskussion beteiligte sich H. Kunz-Krause, welcher darauf hinweist, daßs das im Thee enthaltene Tannoid — die sogen. *Boheasäure* — nach den von ihm über diesen Körper bisher gewonnenen Untersuchungsergebnissen mit der sogen. Kaffeegerbsäure jedenfalls nicht identisch ist. Während die alkoh. Lsg. dieses letzteren Tannoids beim Eintragen von metallischem Natrium eine zunächst tief goldgelbe, bald aber nach grün sich verfärbende, auf der B. von *Viridinsäure* beruhende Fällung liefert, behält der mit Boheasäure resultierende Nd. seine prächtig hochgelbe Farbe bei. (Arch. der Pharm. 236. 567 u. 569; C. 98. II. 973.) Die Boheasäure scheint ein besonderes, für Thea chinensis charakteristisches Tannoid zu sein, über welches sich Vf. weitere Mitteilungen vorbehält. Neben derselben dürfte im Thee noch ein zweites Tannoid enthalten sein.

Weiterhin giebt Vf. hinsichtlich des unter dem Einfluß der Nachbehandlung in den nach den Ausführungen von SCHULTE IM HOFE im frischen Zustande geruch-

losen und selbst unangenehm schmeckenden Blättern entstehenden Aromas seiner Ansicht dahin Ausdruck, daß es sich hierbei um einen im Pflanzenreich verbreiteten, die Abspaltung „aromatophorer“ Molekularkomplexe („Gruppen“) bedingenden Prozels aus an sich organoleptisch indifferenten „Aromatogenen“ handelt. Auf derartigen extracellularen, d. h. nicht intra vitam eintretenden Abspaltungen von aromatischen Molekularkomplexen, beruht bekanntlich die Entstehung der Benzoes, des Perubalsams, das sogen. Benefizieren der Vanille etc. Als Seitenstück hierzu und zugleich zum Beleg für die oben geäußerte Ansicht allgemeiner Verbreitung derartiger Spaltungsprozesse teilt KUNZ-KRAUSE mit, daß er neuerdings aus Belladonna einen balsamartigen Körper isoliert hat, welcher seinem ganzen Verhalten nach dem Perubalsam an die Seite zu stellen ist. Wie dieser letztere, so ist auch der „Belladonnabalsam“ u. a. durch einen eigenartigen, „balsamischen“, honigartigen Geruch ausgezeichnet. Einen ganz ähnlichen „Contumbalsam“ vermochte Vf. aus Rückständen, welche von der Darst. des Coniins aus Conium maculatum herrührten, zu isolieren. Diese „Balsame“, welche voraussichtlich dem Styracin u. Cinnamain verwandte Ester von aromatischen SS. der Benzoes-, Zimmt- u. analoger Säurereihen enthalten, dürften — zum Teil wenigstens — identisch sein mit den in Pflanzenanalysen früherer Jahrzehnte häufig wiederkehrenden „Weichharzen“. Eine eingehende Bearbeitung der einschlägigen Fragen aus diesem Kapitel der Phytochemie behält sich der Vf. vor. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 10; Sep. v. Vf.) Red.

Martin Jacoby, *Über die chemische Natur des Ricins*. Wird die wss. Lsg. von käuflichem, nach KOBERT's Methode dargestelltem Ricin (MERCK) fraktioniert mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigt, so zeigt sich, daß das Ricin schon bei  $\frac{1}{10}$ -Sättigung fast vollständig ausgesalzen ist. Aus diesem Umstand, sowie aus der Tatsache, daß das käufliche Ricin — im Gegensatz zu STILLMARK's Angaben — durch Trypsin (und Papayotin) selbst bei wochenlanger Digestion nicht angegriffen wird, ergibt sich ein Verf. zur Reinigung des käuflichen Ricins. Dasselbe wird aus seiner Lsg. durch  $\frac{1}{10}$ -Sättigung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gefällt und durch Umfällen gereinigt. Die Lösung des so erhaltenen Produkts wird dialysiert, dann durch mehrere Wochen mit Trypsin verdaut und hierauf abermals durch  $\frac{1}{10}$ -Sättigung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gefällt. Das so erhaltene Präparat zeigt dieselbe Giftigkeit, wie das Ausgangsmaterial, wird aber nicht mehr durch Kochen, Sublimat, Platinchlorid und Pikrinsäure gefällt und giebt auch nicht mehr Biuret- und ADAMKIEWICZ' Rk. Während das eiweißhaltige Ricin (Ausgangsmaterial) gegen Trypsin und  $\text{H}_2\text{O}_2$  resistent ist, wird das reine Ricin durch diese beiden Reagenzien leicht zerstört. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 28—40. 27/6. Heidelberg. Pharmak. Inst.) BURIAN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Formaxol nennt C. FR. HAUSMANN in St. Gallen ein „antiseptisches, oxydierendes Inhalationsmittel“ gegen Lungen- und Kehlkopftuberkulose und chronischen Bronchialkatarrh, welches bei ca. 80% Formolgehalt kleine Mengen von Jodoform, Chloralhydrat, Terpin und Menthol enthält. — *Hermophenyl* ist das nach dem Verf. von LUMIÈRE u. CHEYROTIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 145; C. 1901. I. 455) dargestellte *Natrium-quecksilberphenoldisulfonat*; amorphes, weißes, in etwa 5 Tln. k. W. l. Pulver mit etwa 40% Hg-Gehalt. Wird von BÉRARD zur Herst. von Wundverbänden, bezw. Verbandstoffen an Stelle von Jodoform- u. Salicylsäureverbänden sehr empfohlen. (Pharm. Ztg. 46. 492. 19/6.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Antiseptisch wirkendes Ricinusöl* besteht nach Vorschrift von F. BLOWSKI aus Mischungen von je 20, bezw. 10 g Benzonaphtol und Resorcin mit 260, bezw. 280 g Ricinusöl, die zur Unterscheidung vom gewöhnlichen Ricinusöl durch Alkannin purpurrot, bezw. blaßrosa

gefärbt werden können. — Unter dem Namen „Ossin“ brachte J. F. STROSCHEN, Berlin, im Jahre 1897 ein gegen Diabetes empfohlenes Fluidextrakt aus Knochen (Extr. ossium fluid.) in den Handel, während heute diese Firma ein Leberthranpräparat (C. 1900. I. 756) mit dem gleichen Namen belegt. (Pharm. Ztg. 46. 511. 26/6.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Zellner, *Über Roborat*. Vf. bezeichnet das „Roborat“ entsprechend der auf den Etiketten des Präparates gegebenen Beschreibung als l. u. fand es wie folgt zusammengesetzt:

Eiweiß	Fett	W.	Stärke u. Dextrin	Asche	Lecithin
85,31	3,16	8,26	1,09	1,45	0,53%

Das Lecithin wurde in dem mit W. ausgeschüttelten und noch nachher gut von der in W. l.  $P_2O_5$  ausgewaschenen Präparat mit Methylalkohol in der Wärme ausgezogen, der nach dem Verjagen des Methylalkohols verbleibende Rückstand verascht und die in der Asche befindliche  $P_2O_5$ -Menge bestimmt, woraus sich das Lecithin berechnen läßt. — *Roboratnährzwieback* enthielt:

Eiweiß	Fett	W.	Asche
21,21	11,26	5,53	1,02%

*Roboratnährzwieback* für Diabetiker ergab 32,12% und *Roboratbrot* 30,25% Eiweiß. (Pharm. Ztg. 46. 501. 22/6. Hannover.) PROSKAUER.

G. Kassner, *Über Roborin*. Nach Vf.'s Unterss. enthält Roborin, ein Präparat aus frischem Blut, das also vorwiegend aus Hämoglobin oder dessen nächsten Umwandlungsprodd. besteht, 0,38—0,49% Eisenoxyd in organischer Bindung, von dem der bei weitem größte Teil durch die Verdauungssäfte gel. wird, 10,0—13,7% Rohasche, bezw. 7,26—8,35% Reinasche, von welcher etwa die Hälfte aus Kalk, CaO, besteht, daneben finden sich außer Eisen: Phosphorsäure (etwa  $2\frac{1}{2}\%$ ), Sulfate und Chloride, bezw. Oxyde des Kaliums, Natriums und Magnesiums; 76,9—82,5% Gesamtstickstoffsubstanz, von welcher 98—99% verdaulich sind, sie besteht vorwiegend aus Protein, der Betrag an nichteiweißartiger Stickstoffsubstanz ist nur gering. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 585—90. 1/7. Pharmazeut. Abteil. d. chem. Inst. d. Kgl. Akad. Münster i. W.) Woy.

## Agrikulturchemie.

R. Ulbricht, *Ein Glashaus mit fahrbarem Dach und beweglichen Seitenwänden*. Vf. hat für seine Vegetationsverss., die in geräumigen, in die Erde vergrabenen Cylindern ohne Boden angestellt wurden, u. bei denen thunlichst die im freien Lande bestehenden Verhältnisse hergestellt werden sollten, ein aus festem Unterbau, fahrbarem Dach und fahrbaren Seitenwänden bestehendes Glashaus konstruiert, das die Pflanzen vor Hagel, heftigen Regengüssen und Winden schützen soll, bei günstiger Witterung aber bequem entfernt werden kann u. auch bei Windstille fallende Ndd. auf Pflanzen und Boden gelangen läßt. Die nähere Einrichtung wird eingehend beschrieben u. durch zwei Tafeln erläutert. (Landw. Vers.-Stat. 55. 435—38. Dahme. Vers.-Stat.) MACH.

C. Fruwirth, *Samenfarbe und Samenschwere in einzelnen Köpfen bei Rotklee*. Die sehr ausgedehnten Unterss. über Verteilung der Samenfarbe, ihre Erblichkeit u. die Gewichtsverhältnisse der Samen innerhalb eines Kopfes führten zu folgenden Resultaten: Die verschieden gefärbten Samen sind in keiner ausgesprochenen Art auf die obere oder untere Hälfte des Kopfes verteilt. Köpfe mit violetten und

scheckigen Samen zeigen ein schwaches Vorwiegen der ersteren im unteren Teil des Kopfes, was für die aus Samen bekannter Färbung gezogenen Pflanzen wie für solche unbekannter Abstammung gilt. Das Vorherrschen einer Farbenrichtung wird in erster Linie von der Abstammung der Pflanze von einem Samen bestimmter Farbe bedingt. Die violetten Samen eines Kopfes sind durchschnittlich schwerer als die scheckigen, letztere schwerer als die mehr lichten. Das Gewicht einzelner Körner in den einzelnen Zonen steigt im allgemeinen von unten rasch an bis zu einer Zone der unteren Hälfte, um von da allmählich zu sinken. (Landw. Vers.-Stat. 55. 439 bis 452.) MACH.

Th. Seliwanoff, *Drainwässer und Salzmoräste der Rieselfelder der Stadt Odessa*. Die Unters. der Drainwässer ergab, daß die Oxydationsprozesse infolge Verunreinigung der Gräben und unmäßigen Begießens stellenweise ungenügend waren, daß die Zus. sich in einem Tage nicht merklich ändert, daß sie, wenn  $P_2O_5$ -Düngung nebenher erfolgt, zur Berieselung völlig geeignet sind, u. daß sich ein stellenweise auftretender hoher Cl-Gehalt durch Beimischung von salzigem Grundwasser erklärte. Die neben den Rieselfeldern vorhandenen, völlig unfruchtbaren, sehr stark Cl- u.  $SO_3$ -haltigen Salzmoräste lassen sich nach einigen hierüber angestellten Parzellenverss. durch Berieselung mit Drainwasser, vergrößerte Drainage u. geeignete Bearbeitung von dem schädlichen Salzgehalt befreien u. unter Pflanzenkultur bringen. (Landw. Vers.-Stat. 55. 475—78. Nowo-Alexandria. Agrik.-chem. Lab. d. Neurussischen Univ.) MACH.

W. A. Withers und G. S. Fraps, *Das Verhältnis der Salpeterbildung einiger Düngemittel*. Aller gebundener Stickstoff geht im Boden mehr oder weniger leicht schließlic in Nitrat über, die Form, welche von den meisten Pflanzen am leichtesten aufgenommen wird. Wenn man nun unter genau gleichen Verhältnissen die Größe der Umwandlung stickstoffhaltiger Düngemittel, welche nicht von der Pflanze direkt aufgenommen werden können, in Nitrate bestimmt, so erhält man ein relatives Bild von dem Wert dieser Düngemittel für die Pflanzen. Vf. haben derartige Verss. ausgeführt. Sie mischten Mengen verschiedener Düngemittel, welche 0,6 g N entsprachen, mit je 1000 g desselben Bodens, ließen die immer gleichmäßig feucht gehaltenen Mischungen drei Wochen bei 28—30° C. im dunklen Raum stehen, laugten nach Hinzufügung von  $CaCO_3$  die Nitrate aus u. bestimmten sie. Die gefundenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Die Nitrifikation wird durch Mengen mit größeren Quantitäten Boden, sowie durch Hinzufügen von  $CaCO_3$  sehr beschleunigt. Die Reihenfolge der Düngemittel in ihrer Nitratbildung entspricht der durch  $KMnO_4$  bestimmten Wirksamkeit. Nur Ammoniumsulfat zeigte sehr niedrige Nitratbildung, welche allerdings durch  $CaCO_3$ -Zusatz sehr erhöht wurde. Der abnorm niedrige Betrag erklärt sich vielleicht durch Anwesenheit von Bakterien, welche organischen Stickstoff Ammoniumsalzen vorziehen, oder aber es kann Ammoniumsulfat selbst oder die aus ihm entstehenden freien SS. die Tätigkeit der salpeterbildenden Organismen hemmen. Wahrscheinlich sind alle drei Gründe gemeinsam anzunehmen, indem je nach dem Boden bald der eine, bald der andere vorwiegt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 318—26. 20/6. 1901. [24/12. 1900.])

FAHRENHORST.

F. W. Dafert u. Ad. Halla, *Auftreten von freiem Jod im Chilesalpeter*. Vf. beobachteten bei einer Salpeterprobe, die starken Geruch nach Jodotorm besaß, das Sublimieren von Jod an den Glasstopfen der Aufbewahrungsflasche. In der Probe wurden 0,4%  $KJO_3$  gefunden, KJ konnte nicht nachgewiesen werden. Die Entbindung des freien Jods aus Jodaten wird durch organische Verunreinigungen, im vorliegenden Falle durch einige Gerstenkörner, bedingt. Ein derartiger Salpeter ist als Düngemittel nicht sehr empfehlenswert, wenn auch die Gefahr einer schädlichen



Wirkung sehr gering ist, auch durch längeres Lüften beseitigt wird. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 4. 732—34. Juni. Wien. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

F. Nobbe, *Apparat zur quantitativen Befeuchtung der Keimbetten bei Samenprüfungen*. Um die zur Erzielung einer gleichmäßigen Befeuchtung der Keimbetten notwendige quantitative Regelung des Nachgießens zu erleichtern, stellte Vf. einen App. zusammen, der aus einer hochstehenden geräumigen Flasche besteht, von der mittels eines durch Quetschhahn zu verschließenden Schlauches ein Messcylinder gefüllt werden kann. Von dem Cylinder wird durch Hebevorrichtung mit Hilfe von durch Glasperle oder Quetschhahn verschließbaren Gummischlauch und Glasspitze das nötige Quantum W. auf die Keimbetten gelassen. (Landw. Vers.-Stat. 55. 389 bis 390. 30/6.) MACH.

Albert Atterberg, *Variationen der Nährstoffgehalte bei dem Hafer*. Um mit Hilfe der Pflanzenanalyse zu Aufschlüssen über den Düngerbedarf der Bodenarten zu gelangen, unternahm Vf. eine große Anzahl von in den Jahren 1885—93 ausgeführten Unterss. über die Schwankungen der Nährstoffgehalte (N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, S, SiO<sub>2</sub>) in den Hauptteilen der Haferpflanzen, wie sie in der Praxis vorkommen, über ihre Veränderungen bei in steigenden Quantitäten zugeführten Nährstoffen und den Einfluß der Wasserzufuhr, der Saatlücke und der Jahreswitterung. Vf. gelangt auf Grund seiner Ergebnisse zu der Schlußfolgerung, daß eine Bestimmung des im Boden im Minimum befindlichen Nährstoffes durch eine Vergleichung der bei der Analyse gefundenen Nährstoffgehalte mit den entsprechenden Mittel- u. Minimalzahlen, die Vf. für Hafer aus seinen Resultaten ableitet, möglich ist. Vf. erörtert die Verwendbarkeit dieser Unterss. für die landwirtschaftliche Praxis, woraus hervorgeht, daß die Analysenziffern jeder Haferprobe zu freilich mehr oder weniger unsicheren Schlüssen über den relativen Vorrat der Nährstoffe im Boden berechnen können. Es ist anzunehmen, daß bei den zukünftigen Düngungsverss. die Analyse der Ernteprodukte eine sehr wichtige Rolle spielen wird. (J. f. Landw. 49. 97 bis 172. 5/7.) MACH.

Albert Koehler, *Erbsen, Bohnen, Wicken und deren Müllereiprodukte*. Nach eingehender Besprechung der großen wirtschaftlichen Bedeutung u. der chemischen Zus. der genannten Leguminosen im allgemeinen, sowie ihrer Eigenschaften als Futtermittel giebt Vf. im speziellen Teil eine Darst. der botanischen und mikroskopischen Kennzeichen (hierzu 2 Tafeln), der Zus. und der Verdaulichkeit, des Futter- und Mastwerts und der spezifischen Wirkungen der einzelnen Leguminosen, der aus ihnen hergestellten Schrote, der bei der Fabrikation der Schälerbsen abfallenden Erbsenkleie (Erbsenfuttermehl; Erbsenschalen) und des bei Herst. des Bohnenmehls in Konservenfabriken entstehenden Bohnenabfalls. Nach den bisherigen Fütterungsverss. ist die Ausnutzung der Nährstoffe dieser Futterstoffe eine sehr gute, und die ihnen, besonders den Wicken, vielfach zugeschriebene schädliche Wirkung bei nicht zu ausgiebiger Fütterung und bei normaler Beschaffenheit als belanglos anzusehen. (Landw. Vers.-Stat. 55. 401—34. Königaberg. Vers.-Stat.) MACH.

O. Kellner, O. Zahn und H. v. Gillern, *Fütterungsversuche mit Melasse und Torfmehl*. Die an zwei Hammeln ausgeführten Verss., bei denen in der ersten Periode Wiesenheu, in der zweiten Heu, Torfmehl und Melasse, in der dritten Heu und Melasse gegeben wurden, dienten zur Berechnung der Verdauungskoeffizienten der einzelnen Nährstoffe der drei benutzten Futterbestandteile, woraus sich ergab, daß bei Heu- und Melassefütterung sich ein geringer nachteiliger Einfluß der letzteren auf die Verdauung der Rohfaser und der Pentosane des Heues bemerkbar machte, und daß bei Torfmehlzulage eine erhebliche Depression in der Ausnutzung

des Gesamtfutters eintrat. Nach den vorliegenden Unterss. ist das Torfmehl nicht nur vollständig unverdaulich, sondern führt auch Stoffe in den Kot über, welche bei Abwesenheit des Torfmehls dem Tierkörper erhalten bleiben oder zu anderen Zwecken Verwendung finden. Es übt keine verdauungsbefördernde Wirkung aus, bedingt vielmehr für die Bewegung vom Munde zum Darm bis zur Ausscheidung einen Verbrauch an Kraft, der durch den Zerfall sonst für andere Zwecke verwendbarer Nährstoffe gedeckt werden muß. Auch die dem Melassetorf zugeschriebene diätetische Wirkung ist auf Rechnung der Melasse u. nicht auf die des Torfs zu setzen. (Landw. Vers.-Stat. 55. 379—88. 30/6. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Schulten, *Synthese des Boronatrocalcits (Ulexits)*. Zwecks Darst. dieser Verb. mischt man eine  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. mit einer überschüssigen, k. gesättigten Boraxlsg. und überläßt das Gemisch in einem verschlossenen Gefäß sich selbst. Nach 15 bis 30 Tagen ist der anfangs amorphe Nd. krystallinisch geworden; er wird rasch mit etwas k. W. gewaschen, zwischen Fließpapier abgepreßt u. an der Luft getrocknet. Sehr feine Nadeln von der Zus.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,  $D^{15}$ . 1955, verlieren beim gelinden Erhitzen ihr Krystallw., schm. bei Rotglut und lösen sich langsam, aber vollständig in k. W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1576—77. [24/6.\*])

DÜSTERBEHN.

J. Strüver, *Eine chemische Reaktion zwischen Hauerit und einigen Metallen bei gewöhnlicher Temperatur*. Metallisches Silber, welches mehrere Jahre lang mit Haueritkrystallen in einem Pappkasten gelegen hatte, war mit einer schwarzen krystallinen Schicht überzogen, die nach allen angestellten Rkk. aus Schwefelsilber bestand. Durch Verss. wurde festgestellt, daß die nämliche Rk. auch auf Kupferblech stattfindet, und zwar erfolgte die Sulfidbildung um so rascher, je reiner das Metall war; so schwärzte sich chemisch reines Silber durch ein aufgelegtes Haueritspaltstück schon in weniger als einer Stunde, Kupferblech nie später als zwischen dem zweiten u. dritten Tag. Die Bedeutung dieser Rk. bei gewöhnlicher Temperatur u. trockener Luft zwischen festen Körpern für die B. und Umbildung vieler Mineralpezies in der Natur liegt auf der Hand. (Centralblatt für Mineralogie etc. 1901. 257—61. Rom.)

HAZARD.

J. Strüver, *Chemische Reaktion der natürlichen Eisensulfide und des gediegenen Schwefels auf Kupfer und Silber bei gewöhnlicher Temperatur*. So wie nach vorstehendem Referat der Hauerit wirkt auch der Pyrit, nur langsamer. rasch hingegen ruft der Markasit die Schwärzung hervor, und zwar gleichfalls nur bei Cu und Ag. Kobaltit und Arsenkies bewirkten keine Sulfidbildung. Äußerst schnell reagiert der Magnetkies auf Cu und Ag, so daß im allgemeinen die an S reichen Verbb. sich am besten für die Rk. eignen. Bestätigt wird dies durch die energische Einw. des gediegenen S auf die genannten Metalle. Eine Bleiplatte blieb unter aufgelegtem S wochenlang glänzend. Mit As war eine entsprechende Rk. nicht zu erzielen. Daß etwa  $\text{H}_2\text{S}$  die Schwärzung bewirken könnte, dürfte dadurch ausgeschlossen sein, daß Bleiweiß keinerlei Dunkelung erfuhr, wenn die verschiedenen genannten Mineralien darauf gelegt wurden. Da die Verbb. zwischen S u. Fe in der Natur außerordentlich verbreitet sind, dürfte dem Sulfidbildungsprozefs auf trockenem Wege eine viel größere Bedeutung zukommen, als man nach der Beobachtung an dem seltenen Hauerit annehmen konnte. (Centralblatt für Mineralogie etc. 1901. 401—4. Rom.)

HAZARD.

F. Zambonini, *Über ein merkwürdiges Mineral von Casal Brunori bei Rom*. In Höhlungen der Laven finden sich ziemlich selten grünlichgelbe, wollige, undurch-

sichtige, matte, leicht zerbrechliche Partien eines Minerals, welches u. Mikr. sich als aus oft zu zweien oder dreien verwachsenen Stäbchen bestehend erweist, im Kolben W. giebt, auf dem Platinblech erhitzt hellkastanienbraun wird, sich in k. und h. HCl nur unvollständig, besser in  $H_2SO_4$  zersetzt und Fe nur als Ferrisalz enthält. Die Analyse ergab Zus. 1, woraus die Formel  $RO \cdot R_2O_3 \cdot 3SiO_2 + 7H_2O$  folgt. Für den Vergleich kann nach Vf. nur der *Chlorophaëit* in Frage kommen, derselbe hat nach HEDDLE die Zus. 2 (Transact. of the Roy. Soc. Edinburgh 29. 84) (2a. Material von SCUIR MOHR, 2b. von GIANTS CAUSEWAY). Obwohl hiernach der Chlorophaëit 6%  $R_2O_3$  weniger und 4% MgO mehr, ferner auch beträchtlich viel CaO enthält, identifiziert Vf. das Mineral von Latium mit ersterem, da im Breislakit, an den man noch denken könnte, das Fe zum Teil als Ferrosalz zugegen u. eine deutliche basale Spaltbarkeit erkennbar ist, und diese beiden charakteristischen Eigenschaften dem Chlorophaëit fehlen.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	37,86	13,54	13,33	—	Sp.	6,27	—	2,65		26,12	99,77
2a.	36,00		22,80	2,46	0,50	9,50	2,52	Sp.		26,46	100,24
2b.	36,00	10,49	11,89	1,63	0,08	10,52	5,15	1,10		23,20	100,06.

(Centralblatt für Mineralogie etc. 1901. 397—401. Rom.)

HAZARD.

**A. Vesterberg**, *Chemische Studien über Dolomit und Magnesit*. Vf. behandelte das Gesteinspulver mit verd. Essigsäure (meist 1%) bei 0° u. sucht durch Vergleich des in Lsg. gegangenen mit dem wirklichen Gehalt die Dolomitfrage zu fördern. Aus den Ergebnissen sei Folgendes hervorgehoben: 1. Normaldolomit oder Dolomitspat verhält sich auch gegen Essigsäure wie ein wirkliches Doppelsalz, nicht wie ein Carbonatgemisch. — 2. Wenig wahrscheinlich, zum mindesten unerwiesen ist die Existenz anderer Doppelsalze zwischen Ca- und Mg-Carbonaten als im Verhältnis 1 : 1. — 3. Kein Vers. sprach für die Annahme, daß isomorphe Gemische von Kalkspat mit Magnesit, resp. Normaldolomit existierten. — 4. Das Mg-Carbonat scheint in Gesteinen, Böden etc. vorzukommen, als: a. einfaches, normales, in SS. träge l. Salz (Magnesit), b. in SS. ll., vielleicht wasserhaltiges Salz, c. das in SS. träge l. Doppelsalz Dolomit. — 5. Andere Autoren scheinen Gemische von Magnesit- u. Ca-Carbonat vor sich gehabt zu haben, doch bleibt die Frage offen, ob es sich dabei um wirkliche Gesteine und nicht um zufällige Mineralabsätze gehandelt hat. — 6. In recenten Bildungen, wie in Kalkalgen des Geschlechtes Lithothamnium kommt das Mg bisweilen als einfaches, aber ll. Carbonat vor (ebenso vielleicht im periklasführenden Kalkstein vom Mte. Somma, in SCHMIDT's „efsbarer Erde“, in HAUSHOFER's Süßwasserdolomit). Die Frage, ob in recenten Carbonatbildungen (Riffsteinen) überhaupt wirklicher Dolomit enthalten ist, bleibt offen. — 7. Die dolomitischen Kalksteine, wenigstens die älteren, sind in der Regel Gemische aus Normaldolomit mit Calciumcarbonat. Auch in Mg-armen Kalksteinen ist Mg wahrscheinlich im allgemeinen als Dolomit vorhanden. — 8. Durch stark verd. Essigsäure gelingt es ohne Schwierigkeit, selbst aus Mg-armen Kalksteinen (wahrscheinlich bis zu 1—2%  $MgCO_3$ ) fast reinen Normaldolomit zu isolieren. Die Trennung des Magnesits von Ca-Carbonat würde noch leichter sein, da ersterer in verd. SS. noch langsamer in Lsg. geht, als Normaldolomit. — Durch Erhitzungsverss. wurde festgestellt, daß es auch durch Temperaturerhöhung vollkommen möglich sein dürfte, im Verein mit der Behandlung durch verd. Essigsäure die Form des Kalkgehaltes der Magnesite zu bestimmen. (Bull. of the Geol. Inst. of Upsala 5. 97—131.)

ETZOLD.

**J. Grimmer**, *Das Asbestvorkommen von Alilovci im Bezirke Sauskimost*. Die Gewinnungsstätte des Asbest liegt dicht bei Gavrilović. Das Mineral hüllt Rauchwackenblöcke ein und durchsetzt solche. Dieselben gehören dem obersten Perm an. Der Asbest ist lavendelblau, sehr fein und langfaserig, besitzt lebhaften Seidenglanz und einen hohen Grad von Spinnbarkeit. Sein Vorkommen ist ganz regellos. Ein Amphibolgestein ist in der Nähe nicht, Serpentin erst in 5 km Entfernung vorhanden. Tagesproduktion 200 kg. Zus. nach SCHNEIDER:

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (ohne CO <sub>2</sub> )	Summe
54,10	15,76	7,33	12,60	1,44	5,40	0,45	0,09	2,81	99,98.

(Wiss. Mitt. aus Bosnien u. d. Herzegowina 6. 887—89; Geolog. Centralblatt 1. 386. Ref. HINTERLECHNER.) ETZOLD.

**C. Klein**, *Über den Brushit von der Insel Mona (zwischen Haiti und Portorico)*. Das wachsgelbe Mineral findet sich in Höhlen der Guanolager. Strich weiß, D. 2,28. Nach FINKENER geht beim Erhitzen sauer reagierendes, von HCl und HF freies W. fort, und zwar bei 130—200° 25,17%, Zus. 1. Unter der Annahme, daß Anhydrit als Verunreinigung zugegen ist und nach Berechnung auf 100 ist die Zus. 2. Dieselbe stimmt befriedigend für Brushit mit 5—5½ W. Vf. hält es für das wahrscheinlichste, daß hier diverser Wassergehalt bei ein und demselben Mineral vorliegt, sollte das nicht der Fall sein, so müßte das Vorkommen von Mona einen Namen erhalten, als welchen Vf. nach dem Finder *Stoffertit* vorschlägt. Formel 2CaO, H<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5H<sub>2</sub>O.

Glühverlust (bei ca. 600°)	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Summe
1. 30,88	30,83	37,96	0,49	100,16
2. 31,09	30,69	38,22	—	100,00.

Von (monoklinen) Flächen war nur (010) und (011) deutlich erkennbar, die optischen Axen liegen senkrecht zum Klinopinakoid, auf demselben steht die erste positive Mittellinie senkrecht, und man beobachtet gekreuzte Dispersion. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 30. 720—25.) ETZOLD.

**B. Neumann u. E. Wittich**, *Natürliches Kadmiumoxyd*. Galmei aus den Zinkerzlagern von Monte Ponì, Sardinien, und zwar der Grube Genarutta bei Iglesias bestand aus einer weissen, mürben Grundm. mit kleinen Flecken von Roteisenmulm. Die Analyse der Grundm. ergab in Prozenten: 31,30 SiO<sub>2</sub>, 5,50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,72 CaO, 1,06 MgO, 60,59 ZnO, 0,03 Glühverlust, in derselben wurde Kadmium auch nicht in Spuren gefunden. Auf dieser M. safs auf der einen Seite ein Überzug von schwarzbraunen, amorphen, warzigen, teils kleinen, stark glänzenden Krystallen, die aus chemisch reinem Kadmiumoxyd ohne jede Spur von Zink oder Eisen bestanden. Zwischen Krystallschicht und Grundm. war eine sehr dünne, citronengelbe, stark kadmiumhaltige Schicht. Die Krystalle waren Oktaëder, manche mit Würfel ∞ 0 ∞ kombiniert, Härte ca. 3, D. 6,15. Künstlich sublimiertes CdO lieferte nur Würfel ∞ 0 ∞, D. 7,28. WERTHER fand (J. pr. Chem. 55. 118) in den Rissen einer bei der Kadmiumdestillation schadhaf gewordenen Muffel große braunschwarze, glänzende Krystalle von Kadmiumoxyd, die wie das natürliche, das Oktaëder neben ∞ 0 ∞; ∞ 0; 2 0 2 zeigten.

Bei der weitgehenden chemischen Ähnlichkeit zwischen Kadmium und Zink liegt die Annahme einer Dimorphie beider Oxyde sehr nahe, für ZnO noch eine reguläre, für CdO eine hexagonal-pyramidale Modifikation, wofür auch die Beobachtung TRAUBE's (Z. Krystall. 1897. 525) spricht. (Chem.-Ztg. 25. 561—62. 3/7.) Woy.

**W. Meyerhoffer u. F. G. Cottrell**, *Über ein saures Tripelsalz*. Bei Verss.

über die B. von Langbeinit,  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ , aus saurer Lsg. zum Beispiel beim Lösen von 30 g Leonit ( $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ) in 57 g 80%  $HNO_3$  bei Zimmertemperatur wurde die B. eines sauren Salzes von der Zus.  $KHMg(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , *Hydrolangbeinit*sulfatdihydrat, beobachtet. Dieses bildet prismatische, doppelbrechende Krystalle, welche von W. unter Schönitbildung zers. werden. Das Existenzgebiet ist nicht näher abgegrenzt, dagegen ist festgestellt, daß das Salz bei Zimmertemperatur wie auch bei 80° erhalten werden konnte. Die Lsg., die bei 25° durch Berührung von 30 g des Salzes mit 5 ccm Wasser entsteht hat die Zus.: 100  $H_2O$ , 4,8  $MgSO_4$ , 1,6  $K_2SO_4$ , 3,2  $H_2SO_4$ . (Im Original findet sich wohl irrtümlich die Angabe: 100  $H_2O$ , 4,8  $MgSO_4$ , 1,6  $MgSO_4$ , 3,2  $MgSO_4$ .) Der Bodenkörper ist  $KHMg(SO_4)_2 + MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . (Z. anorg. Ch. 27. 442—44. 10/7. [Mai.] Berlin-Wilmersdorf.) BÖTTGER.

### Analytische Chemie.

H. J. Wheeler u. B. L. Hartwell, *Ein Apparat zur Fettbestimmung*. Der App. (Fig. 23) stellt eine wesentlich verbesserte Form des KNORR'schen App. dar. A ist ein Kolben von 50—60 ccm Inhalt mit glattem Hals. B ist ein Kautschukstück, welches mit einer Rinne C versehen ist. Letztere enthält Quecksilber, um die Verb. von A mit dem unteren Teil F des Extraktionsapp. herzustellen, und ist so eingerichtet, daß das Quecksilber bis an den Hals des Kolbens reicht. Der Trichter D dient als Einfluß für den Ä. und das gelöste Fett; an der Seite besitzt er eine Einbuchtung, so daß zwischen ihm und dem Hals von A der sich über dem Quecksilber sammelnde Ä. abfließen kann. Auf dem Trichter ruht das gläserne Extraktionsrohr E, dessen Boden durch aufsen mit Draht befestigtes fettfreies Filtrierpapier geschlossen ist. Die Enden des Drahtes ruhen auf dem Trichterrand, dem aufsteigenden Ätherdampf so Durchgang gewährend. In D befindet sich das zu extrahierende Material K, über diesem eine Schicht fettfreier Baumwolle L, um eine leichtere Verteilung des Äther zu bewirken. M stellt die Ätherschicht dar, welche sich während der Extraktion über K befindet, F die äußere Wand des unteren Extraktorteiles. Der obere Teil dient dazu, den Ä. zu kondensieren, und muß hinreichende Länge besitzen. Er ist in seinem unteren Teil H bei G durchbohrt, um den Ätherdampf hindurch zu lassen, und so gebogen, daß der abtropfende, kondensierte Ä. auf die Mitte des Rohres geleitet wird. Die einzelnen App. lassen sich leicht zu größeren Batterien vereinigen und die Vff. geben eine nähere Beschreibung einer derartigen Anordnung, welche erlaubt, den Ä. nach beendeter Extraktion abzudestillieren, ohne den App. auseinander zu nehmen. Die App. werden angefertigt von RICHARDS & Co., New-York. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 338—43. 20/6. [10/2.] Rhode Island College of Agriculture and Mechanic Arts.) FAHRENHORST.

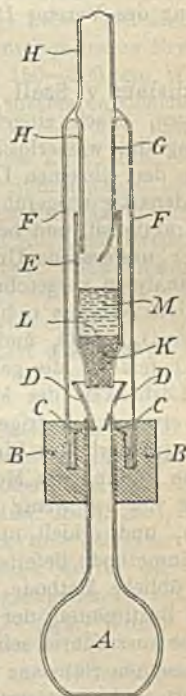


Fig. 23.

H. Puchner, *Bestimmung der Trockensubstanz in Bodenproben*. Auf Grund

ausgedehnter Verss. an Torf- und mineralischen Bodenproben gelaugt Vf. zu folgenden Schlufsfolgerungen: Die Bestimmung der Trockensubstanz ist durch das gewöhnliche Erhitzen auf  $105^{\circ}$  nicht genau auszuführen. Es empfiehlt sich, die mit gut eingeschliffenem Deckel versehenen Trockengefäße erst dann in einen Trockenschrank, der möglichst gleichmäÙig auf  $105^{\circ}$  erhalten werden kann, zu setzen, wenn er diese Temperatur angenommen hat, die Trocknung, um Anhäufung von Heizgasen hintanzuhalten, in einem möglichst gut ventilierten Raum vorzunehmen und die TrockengefäÙe verschlossen im Exsikkator erkalten zu lassen und vor dem Wägen kurz zu lüften. (Landw. Vers.-Stat. 55. 309—24. 30/6. Weihenstephan.) MACH.

Rudolf Woy, *Über die Bewertung des Stickstoffs in Knochenmehl.* Angesichts gewisser Bestrebungen, den Nichtleimstickstoff im Knochenmehl beim Kaufe nicht zu bezahlen, geht Vf. auf den Werdegang der Knochenmehlanalyse ein. Er spricht sich für eine einheitliche Bewertung des Stickstoffs im Knochenmehl aus, da die analytische Trennung der Stickstoffsubstanz in Leim und Nichtleim nur den Zweck hat, den Grad der Entleimtheit eines Knochenmehls festzustellen, um hieraus auf eine schnellere oder langsamere Wirksamkeit der Phosphorsäure schließen zu können. (Z. öffent. Ch. 7. 217—19. 30/6. [22/6.] Vortrag gehalten auf der XIII. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Großbändler in Düng- und Kraftfuttermitteln zu Berlin.) Wox.

Ladislaus v. Szöll, *Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.* Nach eingehender Erörterung der Notwendigkeit einer präzisen Bestimmung der wasserlöslichen Superphosphat- $P_2O_5$  und der Differenzen, die dabei zwischen den einzelnen Untersuchungsstellen infolge mangelnder GleichmäÙigkeit u. verschiedenartig ausgeführter Extraktion der Substanz, des mangelhaften Filtrierens der Extraktionsfl. und besonders infolge der gewählten Methoden auftreten, berichtet Vf. über umfassende Unterss., die mit Sicherheit erkennen lassen, daß die für Schiedsanalysen vorgeschriebene Molybdänmethode wohl bei reinen Lsgg. von phosphorsaurem Natrium richtige Zahlen, bei andere Salze enthaltenden Lsgg. aber durch  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  und Spuren von  $MoO_3$  verunreinigte Ndd. und daher höhere Zahlen liefert als die gebräuchliche Citratmethode, bei der wieder infolge einer geringen Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in der Ammoniumnitratlg. an sich etwas zu niedrige Werte gefunden wurden. Vf. modifizierte die Molybdänmethode (wiederholtes Eindampfen der Lsg. mit  $HCl$  und danach mit  $HNO_3$  und zweifache Fällung des Molybdänniederschlags), sowie auch die Citratmethode (Verwendung von nur wenig mehr Citratlg. als der anfänglich entstehende Nd. zur Lsg. braucht) und erhielt nun sehr befriedigende Übereinstimmung. Die modifizierte Molybdänmethode lieferte bei reinen Natriumphosphatlgg. absolut dieselben Zahlen wie die übliche Methode.

Die Bestimmung der wasserlöslichen  $P_2O_5$  würde danach zweckmäÙig in folgender Weise auszuführen sein: Man verrührt 20 g der durch ein 3 mm-Sieb geriebenen, gut gemischten Substanz im Mörser mit wenig W. zu einem dicken Brei, verdünnt, dekantiert und spült unter ständigem Verrühren vollständig in eine Literstückelflasche, füllt beinahe zur Marke u. schüttelt oder rotiert wie üblich, versetzt 50 ccm des krystallklaren Filtrats mit so viel Citratlg. (300 g Citronensäure und 1 l 24%ig.  $NH_3$  zu 3 l aufgefüllt), daß sich der entstehende Nd. löst, fügt noch  $\frac{1}{10}$  der verbrauchten Menge hinzu u. versetzt unter Rühren auf einmal mit Magnesiummischung (25 ccm werden in den meisten Fällen genügen). Die weiteren Operationen sind in der üblichen Weise auszuführen. Nach Vf. ist es möglich, bei dieser Methode den bisher zu niedrig bemessenen Analysenspielraum von 0,4%  $P_2O_5$  beizubehalten. (Landw. Vers.-Stat. 55. 325—46. 30/6. Ung.-Altenburg. Agrik.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

**R. Hartmann, Volumetrische Bestimmung des Chromoxyds in Chromoxydbeizen.**

Sie beruht auf der Oxydation des Chromoxydsalzes zu Chromat vermittelt Natrium-superoxyds in alkal. Lsg. und nachheriger Titration mit Ferrosulfat und Permanganat. Etwa 1 g Chromacetat, für konzentrierte Beizen als 21° Bé. entsprechend weniger, wird mit 10—15 ccm W. verd., in eine Porzellanschale von 1 l Inhalt mit konz. NaOH tropfenweise bis zur Lsg. versetzt, in Wasserbadwärme so lange  $\text{Na}_2\text{O}_2$  eingetragen, bis die Lsg. rein gelb ist, diese völlig eingedampft, mit 500 ccm W. aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure übersättigt, 50 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Lsg. von MOHR'schem Salz einfließen gelassen, zu 1 l verd. und der Oxydulüberschufs mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{KMnO}_4$  zurücktitriert. Die grüne Farbe der Lsg. schlägt in schmutzig violett um. Durch Reduktion hergestellte Acetate auch Dichromat und Melasse, Stärke etc. werden durch Oxydation mit Salpetersäure oder Salzsäure und Chlorat, wie für die gravimetrische Bestimmung, von den reduzierenden Substanzen befreit und nach Überführung in Sulfate wie oben titriert. Im Acetat etwa vorhandene pyrolygnöse Substanzen bewirken einen etwas gröfseren Aufwand an Permanganat. Diese für technische Zwecke belanglose Differenz beträgt 0,02—0,09%. (Chem.-Ztg. 25. 564. 3/7.)

Woy.

**J. Flath, Bestimmung geringer Mengen Zink in Spateisenstein.**

Die bisher sehr umständliche Bestimmung von wenig Zink (0,4—5,0%) neben viel Eisen und Mangan vereinfacht Vf. in folgender Weise: 3—5 g werden unter gelindem Erwärmen in Salzsäure gel., was in  $\frac{1}{4}$  Stunde geschehen ist, mit ca. 150—200 ccm W. verd. und mit Ammoniak in geringem Überschufs versetzt. Der hierbei entstehende Nd. wird, ohne dafs derselbe abfiltriert wird, durch Zusatz von 15 ccm 96% Essigsäure wieder aufgelöst und in diese Lsg.  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, wobei alles Zink, Blei, Kupfer, sowie 2—4% Eisen ausgefällt werden. Dieses Gemisch von Sulfiden setzt sich sehr rasch ab und wird nach 5—10 Minuten unter möglichstem Abschlufs der Luft filtriert. Das milchige Filtrat ist völlig zinkfrei. Man löst den Nd. nach zweimaligem Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{S}$ -W. in Königsw., dampft mit 10 ccm verd. Schwefelsäure 1:1 ein, verd. mit 100 ccm W., kocht auf, fällt das Kupfer mit 10—15 ccm Natriumbiosulfat 1:10, filtriert, kocht das Filtrat mit 5 ccm  $\text{HNO}_3$  etwas ein, fällt das Eisen unter Zusatz von Bromw. doppelt durch  $\text{NH}_3$  und titriert das Zink im Filtrat. (Chem.-Ztg. 25. 564—65. 3/7.)

Woy.

**F. Strohmer, Über die Refraktion wässeriger Kohlehydratlösungen.**

STOLLE hat Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 479 eine Tabelle zur Gehaltsbestimmung wss. Rohrzuckerlsgg. durch Ermittlung des Brechungsexponenten veröffentlicht. Vf. hat eine derartige Tabelle schon 1883 mitgeteilt (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1884. 256), welche vielfach Aufnahme gefunden hat. Auch die Unterss. OBERMAYER's (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien 61. 798) verdienen Erwähnung. Vf.'s Arbeitsweise dürfte der Praxis mehr angepaßt sein, als die STOLLE'sche, der seine Brechungsexponenten auf gelbes Licht und  $D_4^{17.6}$  bezieht. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 555. [4/6.] Wien.) Woy.

**A. J. Swaving, Über den Einfluss der Fütterung und der Witterung auf die Reichert-Meißl'sche Zahl der holländischen Butter.** Vf. faßt die Resultate seiner Verss., deren Zahlenmaterial er giebt, dahin zusammen: 1. Der späte Weidegang erniedrigt, wesentlich infolge der dürftigen Fütterung, die REICHERT-MEISSEL'sche Zahl, während die CRISMER'sche Zahl steigt. 2. Die frühzeitige Aufstallung erhält die REICHERT-MEISSEL'sche Zahl auf einer beträchtlichen Höhe, die CRISMER'sche Zahl übersteigt die von CRISMER aufgestellte Grenze 57° nicht. 3. Der Fütterungswechsel macht sich fast sofort und sehr stark in der Zus. der Butter geltend, und zwar durch starke Erniedrigung der REICHERT-MEISSEL'schen Zahl, Steigerung der Refraktometerzahl, der CRISMER'schen Zahl u. s. w. Es ist anzunehmen, dafs der späte Weidegang

keine besondere Erniedrigung der REICHERT-MEISSL'schen Zahl verursachen wird, wenn dem dürrtigen Weidefutter Kraftfuttermittel beigegeben wird. (Z. Unters. Nahr.-Genußsm. 4. 577—85. 1/7. Reichslandwirtschaftliche Versuchsstation Goes [Niederlande].) Woy.

Karl Dieterich, *Zur Wertbestimmung des Gummi arabicum*. Die Arbeit von O. FROMM (Z. anal. Ch. 40. 143; C. 1901. I. 1248) veranlaßt den Vf. zu einem Hinweis auf seine Veröffentlichungen in den Helfenberger Annalen 1896 u. 1897, sowie Ber. Dtsch. pharm. Ges. 8. 87; C. 98. I. 1061. Dasselbst sind alle die Momente, welche für die Beurteilung von Gummi arabicum bisher in Frage kommen, berücksichtigt. Es ist daher die von FROMM empfohlene Säurezahlbestimmung für Gummi nicht als neu zu bezeichnen. (Z. anal. Ch. 40. 408—10. Juni. Helfenberg.) Woy.

A. Zega, *Zur Untersuchung von Mehl*. Vf. prüft Mehl auf Verdorbenheit durch Schimmelpilze mit fuchsinschwefeliger S. In eine Lsg. von 3 ccm einer konz. alkoh. Fuchsinlg. mit W. zu 200 ccm wird  $\text{SO}_2$  bis zur völligen Entfärbung eingeleitet u. so verd., daß 1 ccm 0,8 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Alkali verbraucht. 1 g Mehl wird in einem Reagenrohr mit 10 ccm W. durchgeschüttelt, 1 ccm des Reagens zugegeben, 2—3 mal geschwenkt. Nur die in den ersten 2—3 Minuten nach dem Vermischen eintretenden Färbungen sind maßgebend. Reines unverdorbenes Weisemehl bleibt farblos, während verdorbenes, je nach dem Grad der Verdorbenheit, sofort eine stärkere oder schwächere Rotfärbung annimmt. Das zur Bereitung von Schwarzbrot gebräuchliche Mehl zeigte bei allen Proben einen wenn auch oft schwachen, doch deutlichen roten Ton, dessen Intensität bei sonst gesundem Mehl wesentlich vom Kleiegehalte abhing. Bei kleiereicherem Mehle setzt man daher so viel Reagens zu (1,5 oder 2 ccm), daß ein unverdorbenes Mehl der zu prüfenden Art nach dem Umschwenken weiß bleibt. Stellt sich dann eine Rotfärbung rasch ein, so ist das Mehl verdorben oder minderwertig, reicher an Kleie. (Chem.-Ztg. 25. 540—41. 26/6. Kgl. serbisches Staatslaboratorium zu Belgrad.) Woy.

E. Merck, *Wasserstoffsperoxyd zu Magenausspülungen bei Blausäurevergiftungen*. Im Aufsatz von HERTING (S. 237) ist die Angabe, daß als Cyanantidot bei einer Blausäurevergiftung eine 30%ige Lsg. von Wasserstoffsperoxyd zur Magenausspülung verwendet werden soll, insofern falsch, als das  $\text{H}_2\text{O}_2$  ebenfalls nur nach entsprechender Verdünnung, etwa in 2—3%iger Lsg., zur Anwendung kommen darf. Auf der beigefügten Gebrauchsanweisung kommt die Notwendigkeit der Verdünnung auch klar zum Ausdruck. (Z. f. angew. Ch. 14. 675.) Woy.

## Technische Chemie.

F. Foerster, *Über den Einfluss von Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse*. Vf. berichtet über die im Dresdener elektrochemischen Laboratorium von L. SPRÖSSER ausgeführten Verss., die Brauchbarkeit von Anodenkohlen für die Alkalichloridelektrolyse durch Analyse festzustellen. Es zeigte sich, daß der chemische Angriff, den Anodenkohlen bei der Alkalielektrolyse erleiden, ein Oxydationsprozeß ist, der bei künstlichem Graphit am geringsten war. Daneben beobachtet man stets einen starken mechanischen Zerfall der Kohlen durch Abfall unveränderter Kohleteilchen, der aber nicht unmittelbar von der sprengenden Wirkung der an den Kohlen sich entwickelnden Gase herrührt, da eine als Kathode benutzte, also Wasserstoff entwickelnde Koble nicht zerstört wird. Der chemische Angriff ist vielmehr das Primäre. Das wesentlichste Oxydationsprod. ist  $\text{CO}_2$ , daneben bilden sich humusartige und harzige Stoffe, welche nach der Kathode wandern und diese

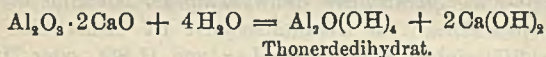


mit einem schwarzen Überzug überziehen. Die Stärke der Oxydation hängt von der Porosität der Kohle ab, jedoch nicht nur vom Porenvolum im ganzen genommen, sondern auch von der Form der Poren, ob dieselben z. B. nach außen kommunizieren.

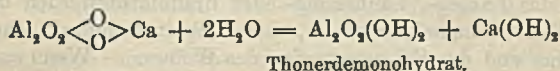
Während in der Litteratur allgemein die Ansicht verbreitet ist, dafs niedrigere Stromdichte an Kohlenanoden für deren Bestand bei der Alkaloidschloridelektrolyse wichtig sei, ist durch den Vers. in Übereinstimmung mit der Theorie gerade das Gegenteil überzeugend nachgewiesen worden. Ferner spricht Vf. über die auf seine Veranlassung von G. ADOLPH (Z. f. Elektrochemie 7. 581; C. 1901. I. 1258) zur experimentellen Aufklärung des Glockenverfahrens angeführten Vers. (Z. f. angew. Ch. 14. 647—52. 25/6. [31/5.]) Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden.) Woy.

**O. Sandmann**, *Die Carbidindustrie u. ihre Beziehungen zur technischen Chemie*. Die Entw. der Carbidindustrie wird davon abhängen, ob sich für das Carbid aufer zu Beleuchtungszwecken eine technische Verwendung in größerem Umfange wird finden lassen. Als technisch wertvoll hat sich bisher nur die Verwertung des Carbids zur Gewinnung von Cyaniden und von Ruß erwiesen. Ebenso wünschenswert wie schwierig ist die Lsg. des Problems, eine die Petroleumlampe ersetzende Tischlampe zu konstruieren. (Z. f. angew. Ch. 14. 673—75. 2/7. [Febr.]) Woy.

**Karl Zulkowski**, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel*. (Fortsetzung von S. 243.) Das Dicalciumaluminat,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ . 1 Mol. Thonerdehydrat wurde mit 2 Mol. Ätzkalk in Breiform zusammengemischt, der Brei bis zur Bildsamkeit entwässert und aus dieser M. ein Kegel geformt. Es gelang nur zweimal im SEGER-Ofen eine vollkommen gesinterte, porzellanartige M. zu erhalten. Dieselbe zeigte keine Neigung, beim Abkühlen zu zerfallen. Aus den gefundenen Maximalmengen des Hydratwassers ergibt sich, dafs die Wasseraufnahme des Dicalciumaluminats nach der Gleichung:

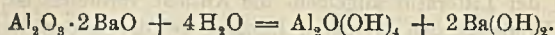


stattfindet und dabei der ganze Kalk und die Thonerde hydratisiert werden. In dieser Beziehung besteht also, entgegen der früheren (Chem. Ind. 12. 184) Annahme des Vf.'s, keine Analogie zwischen Kieselsäure und Thonerde. Der Grund der so bedeutenden Erhärtung beruht auf dem Quellungsvermögen der verschiedenen Thonerdehydrate; die gänzliche Abspaltung des Kalkes erklärt sich aus dem schwächeren Säurecharakter der Thonerde. Eine Schmelzung des Dicalciumaluminats unter Zugabe von Borsäure bestätigte die früher gefundenen Zahlen, dafs  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$  für die Hydratisierung  $4\text{H}_2\text{O}$  beansprucht. — Das Monocalciumaluminat,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ , wurde durch achtstündiges Brennen einer Mischung von Thonerdehydrat und Kalkcarbonat in dem molekularen Verhältnis 1:1 als eine wie geschm. Feldspat aussehende M. erhalten. Es erwies sich als ein Hydraulit; der Hydratisierungsprozess vollzieht sich gemäß der Gleichung:



Die große Härte, die dieser Hydraulit im W. erlangt, erklärt sich zum Teil durch die kleine Menge des abgespaltenen Kalkhydrats, und zum Teil durch das größere Quellungsvermögen des Thonerdemonohydrats. Bei der Erzeugung des Portlandcements wird infolge des überschüssigen Kalks immer das Dicalciumaluminat entstehen und daher beim Hydratisieren viel Kalk absondern. — Das Di-

bariumaluminat,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO}$ . B. Eine Mischung von 1 Mol. Thonerdehydrat u. 2 Mol. Bariumcarbonat wurden im SEGER-Ofen 12 Stdn. bei voller Hitze gebrannt. Das erhaltene Pulver löscht sich mit W. wie Kalk, gab bei weiterem Zusatz von W. einen schwer zu formenden Teig. Die Hydratisierung erfolgt gemäß der Gleichung:



Dieses Aluminat verhält sich demnach beim Hydratisieren ganz analog wie das entsprechende Dicalciumaluminat. — Ein Kaolincement mit seinen Bestandteilen  $2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO})$  und  $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO})$ . Ein aus 100 Gewichtsteilen Zettlitzer Kaolin und 126 Gew.-Tln. Kalk bereiteter Cement der Zus.  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{CaO}$  bestätigte die für seine einzelnen Bestandteile gefundenen Hydratisierungszahlen. Vf. ist der Ansicht, daß nach diesen Verss. es kaum auf Schwierigkeiten stoßen könne, weisse Portlandcemente darzustellen. — Ein Kaolincement mit den Bestandteilen  $2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{BaO})$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO}$ . Eine aus 55 Gewichtsteilen Zettlitzer Kaolin mit 237 Gew.-Tln.  $\text{BaCO}_3$  bereitete M. nahm statt der erwarteten 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , deren 10 auf. Danach geht also die Hydratisierung der 2 Mol. Dibariummetasilikate noch weiter, d. h. bis zur gänzlichen Spaltung unter B. von  $2\text{SiO}(\text{OH})_2$  u.  $4\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Es kann also der Hydratisierungsprozess oder der Abbau jener basischen Silikate, deren Basen wasserlöslich sind, unter günstigen Umständen vollständig stattfinden. (Chem. Ind. 24. 369—74.)

ROTH.

Christian Göttig, *Über Fortschritte auf dem Gebiete der Reduktionsversilberung.* Zur Vermeidung einer Veränderung des Chlorsilbers in seiner Lsg. durch Alkalisalze setzt Vf. Eisenchlorid und Kupferchlorid zu, verwendet auch statt der Alkalisalze gewisse Chloride der Erdalkalimetalle oder Metalle der Magnesium-, bezw. Aluminiumgruppe. Die erst angegebene Verbesserung ist durch DRP. 118922 geschützt. (Z. f. angew. Ch. 14. 672—73. 2/7.)

WOY.

S. Stanko, *Über die quantitative Bestimmung der Alkalität und Acidität in den Zuckerfabrikationsprodukten.* Die Alkalitätseinheit ist bisher eine 1%ige Lsg. von  $\text{CaO}$  und die Aciditätseinheit eine 1%ige Lsg. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$ . Vf. will für diese durchaus willkürlich gewählten Werte eine rationelle Bezeichnung einführen, nämlich wie in der Mafsanalyse als quantitative Einheit ein Atom Wasserstoff oder 1 g H. Jeder verbrauchte Kubikzentimeter n. S. würde alsdann als 1° Alkalität, jeder Kubikzentimeter n. Lauge als 1° Acidität zu bezeichnen sein, mit der Bedingung, daß man von 100 ccm des zu untersuchenden Prod. ausgeht. (Westnik saccharnoi promyschlennosti 1901. 582 durch Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 552—54.)

WOY.

Berthold Heinze, *Einiges über die Krankheiten und Fehler beim Weine unter besonderer Berücksichtigung der Infektionskrankheiten desselben.* Die Arbeit behandelt die folgenden Krankheiten und Fehler des Weines: Essigstich, Mausgeschmack oder Mäuseln, den Milchsäurestich, die Mannitkrankheit, das Umschlagen oder Brechen (Trübwerden, Trübbleiben, Weich-, Zäh-, Schleimig-, Lang-, Fett-, Schwer-, Öligwerden, sowie das Laugig-, Laubfarbig- oder Braunfarbigwerden des Weines), das Bitterwerden, den Schimmelgeschmack, den Bocksergeschmack (das Bocksern), die Schwefelsäurefäule und das Schwarzwerden des Weines. — Wenn auch die bisherigen Unterss. im allgemeinen noch keine bestimmten Schlüsse über die Einw. der kranken Weine auf den menschlichen Organismus gestatten, so dürfte doch die Organismenflora in kranken Weinen einer gewissen Bedeutung für den Menschenorganismus nicht entbehren, weil durch die mannigfach vorhandenen verschiedenen Keime, bezw. durch deren Stoffwechselprodd. zweifellos Störungen im Organismus hervorgerufen werden können.

Die Krankheiten und Fehler des Weines sind vielfach nur sehr schwer wieder zu beseitigen; die gesundgemachten Weine sind den dauernd gesundgebliebenen keineswegs gleich zu achten und gleichwertig. Wegen der Schwierigkeit, gesunde Weine durch Reinkultur von Bakterien spezifisch krank zu machen, sind unsere Kenntnisse über die Weinkrankheiten in mancher Hinsicht noch sehr gering und lückenhaft. (Hygien. Rdsch. 11. 321—44. 377—95. Halle. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

P. D. Zacharias. *Über die Theorie des Färbvorgangs*. Allen Färbverfahren gemeinsam ist, daß die Faser zunächst in genäfstem u. daher gequollenem Zustande in das Färbbad gethan wird, wobei sie von dem gel. Farbstoff in sich aufnimmt, und daß dann in demselben oder einem anderen Bade durch ein besonderes Verf. (z. B. Kochen oder Zusatz anderer Stoffe) die Farbe befestigt wird. Es vollzieht sich also die Färbung in zwei Stadien: I. Absorption, II. Fixation.

I. Absorption. Bei der Absorption wirkt die Faser nicht chemisch auf den Farbstoff ein, dieselbe erfolgt rein nach den physikalischen Gesetzen der Diffusion, und zwar, da die Faserstoffe als kolloidale Körper angesprochen werden müssen, in derselben Weise wie bei amorpher Kohle, koaguliertem Albumin, kolloidalen Metalloxyden etc. Zwischen der Konzentration  $c_1$  im kolloidalen Mittel u. derjenigen der Lsg.  $c$  gilt die Gleichung:

$$\frac{c}{c_1 v} = \alpha,$$

wo  $\alpha$  eine konstante Zahl,  $v$  ein konstanter Koeffizient ist, der  $= 1$ ,  $> 1$  oder  $< 1$  sein kann. Der Vorgang ist der Teilung eines Körpers zwischen zwei sich nicht mischenden Lösungsmitteln vergleichbar, aber nicht damit identisch. Es würde zu Widersprüchen führen, wenn man annehmen wollte, daß die absorbierte Substanz im Absorptionsmittel gelöst sei. Die Molekulargröße des absorbierten Körpers bleibt unverändert, was bekanntlich bei Lsg. eines Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln nicht immer der Fall ist. Damit die Konzentration im Kolloid größer werde, muß die Konzentration im Bade um viel mehr wachsen. Bei der Absorption z. B. von Tannin durch Baumwolle fand GEORGIEVICIS die Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{\sqrt{c}}{c_1} = 0,11,$$

d. h. die Konzentration im Bade muß um das Vierfache wachsen, damit die Konzentration in der Baumwolle verdoppelt werde. (Schluß folgt.) (Färberzeitung 12. 149—53.) MUHLERT.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 122267 vom 9/9. 1900. [13/7. 1901].

L. Kefslor, Clermont-Ferrand (Frankreich), *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung hochkonzentrierter Schwefelsäure*. Die vorkonzentrierte S. wird zwecks Hochkonzentration durch eine flache Schale, bezw. Wanne geleitet, deren zweckmäßig aus Gußeisenplatten bestehende Decke durch darüber geleitete Feuergase erhitzt wird, so daß der letzte Konzentrationsgrad mittels strahlender Wärme erzielt wird.

Kl. 12k. Nr. 122144 vom 29/9. 1900. [17/7. 1901].

Eduard R. Besemfelder, Charlottenburg, *Verfahren zur Überführung ammoniak-*

*haltiger Gasgemenge in Cyanverbindungen.* Um die Ausbeute bei der Erzeugung von Cyanverb. durch Zersetzung ammoniakhaltiger Gasgemenge in der Glühhitze (vgl. Patentschr. 120264; C. 1901. I. 1125) zu steigern, wird der im Cyanerzeuger bei (z. B. wegen Sinkens der Temperatur etc. erfolgender) Aufserbetriebstellung desselben verbleibende Rest ammoniakhaltiger Gase, welcher beim Wiederanheizen des Cyanerzeugers durch Warmblasen, durch Einführung heißer Verbrennungsgase etc. verloren gehen würde, durch von Cyanverb. im Absorber befreites Reaktionsgas verdrängt, und zwar in einen weiteren, im Gange befindlichen Erzeuger, während nach erfolgter Anheizung des zuerstgenannten Erzeugers auf Weisglut die etwa in demselben enthaltenen Verbrennungsgase, bzw. atmosphärischer Luft ebenfalls, bevor wieder ammoniakhaltiges Gas in denselben zwecks Cyanerzeugung eingeleitet wird, durch von Cyan befreites Reaktionsgas in den Schornstein verdrängt werden.

**Kl. 12o. Nr. 122286** vom 6/12. 99. [17/7. 1901].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Thioharnstoffen der Naphtalinreihe.** Man kann an Stelle von Thiophosgen (Patent 116201; C. 1901. I. 70) Schwefelkohlenstoff, zweckmäßig unter Zusatz einer geringen Menge Schwefel auf solche *Amidonaphtole* und deren Derivate, bei welchen sich Hydroxyl- und Amidogruppe weder in Ortho-, noch in Peristellung zu einander befinden, zwecks Gewinnung von *Thioharnstoffen* einwirken lassen. Vorteilhaft verwendet man alkoh.-alkal. Lsgg. der genannten Körper. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung von *Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure* aus  $\beta$ -Amido- $\alpha_2$ -naphtol- $\beta_1$ -sulfosäure u. von *Thiocarbonyldioxydinaphtylamin* aus  $\beta_1$ -Amido- $\beta_2$ -naphtol; die Prodd. haben die schon in Patentschrift 116201 angegebenen Eigenschaften.

**Kl. 12o. Nr. 122466** vom 10/1. 99. [17/7. 1901].

(Zus.-Pat. zu 73089 vom 25/4. 93.;

früheres Zus.-Pat. 75120; vgl. Ber. Dtsch chem. Ges. 27. R. 768.)

**Haarmann & Reimer, Holzminden, Verfahren zur Darstellung von Jonon.** Wenn man die schwach alkal. reagierende Lsg. von labilen *citralhydrodrosulfonsauren Alkalisalzen* mit Aceton versetzt und das Gemisch 4—8 Stunden erhitzt, so entstehen pseudojononhydrodrosulfonsaure Alkalisalze. Aus diesen wird das *Pseudojonon* durch überschüssiges Alkalihydrat in Freiheit gesetzt und kann entweder durch Abheben im Scheidetrichter oder Extraktion der schnell abgekühlten Fl. mit einem Lösungsmittel (Ä., Lg.) oder durch Dest. der mit einer S. annähernd neutralisierten Fl. im Dampfstrom gewonnen werden.

**Kl. 12o. Nr. 122473** vom 8/8. 1900. [15/7. 1901].

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure.** Bei der Behandlung der *Phenylglycincarbonsäure* mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid entstehen braune, amorphe Substanzen, aus denen bisher keine Acetylverb. abgeschieden werden konnte. Es gelingt nun, die *Acetylphenylglycin-o-carbonsäure* in quantitativer Ausbeute zu erhalten, wenn man die Phenylglycincarbonsäure in neutraler wss. Lsg. oder in Lösung bei Ggw. von Natriumacetat oder noch zweckmäßiger von überschüssigem Alkali mit Essigsäureanhydrid behandelt.

**Kl. 12q. Nr. 122476** vom 21/8. 1900. [16/7. 1901].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung alkalilöslicher Kondensationsprodukte aus  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dinitronaphtalin.** Erhitzt man  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dinitronaphtalin mit einem Phenolalkalisalz, z. B. Kresol-, bzw.  $\beta$ -Naphtolnatrium in konz. wss. Lsg., so erhält man alkalilösliche Kondensationsprodukte; so entsteht z. B. aus  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dinitronaphtalin beim Erhitzen mit Kresolen und Natronlauge ein

braunschwarzer Körper, der sich zum Unterschied von dem mit Traubenzucker und Natronlauge nach dem Verfahren des Patentes 79208 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. R. 443) erhaltenen, in Natronlauge unl. Prod. leicht in Natronlauge löst. Ebenso wie die Kresole verhalten sich auch andere Phenole, wie Phenol, Resorcin,  $\beta$ -Naphthol etc. Eine der Patentschrift angehängte Tabelle giebt das Verhalten der neuen Kondensationsprodd., welche insbesondere zur Darst. von Schwefelfarbstoffen dienen sollen, gegen Lösungsmittel an.

**Kl. 12<sub>a</sub>. Nr. 122568** vom 20/7. 1900. [15/7. 1901].

**Schimmel & Co., Leipzig, Verfahren zur Herstellung von Methylanthranilsäuremethylester.** Methylanthranilsäuremethylester wird durch Einw. von Mineralsäuren auf ein Gemisch von Methylanthranilsäure,  $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{:COOH} = 1:2$ , (FORTMANN, J. pr. Chem. [N. F.] 55. 123) und Methylalkohol, und zwar entweder durch Kochen einer Lsg. von Methylanthranilsäure in Methylalkohol mit konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure, oder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Methylanthranilsäure in Methylalkohol gewonnen. Die Darst. kann aber auch durch Einw. von Halogenmethyl auf methylanthranilsäure Salze geschehen. Bei dieser Methode ist es nicht erforderlich, daß die Methylanthranilsäure vorher dargestellt ist, vielmehr kann man von der Anthranilsäure ausgehen, indem man anthranilsaures Alkali in A. mit der zum Ersatze eines Wasserstoffatoms in der Aminogruppe u. des Wasserstoffatoms in der Carboxylgruppe erforderlichen Menge Halogenmethyl erhitzt. Aus der Anthranilsäure bildet sich bei dem Prozeß Methylanthranilsäure, während eine zweite Methylgruppe die Stelle des Wasserstoffatoms in der Carboxylgruppe einnimmt. Ebenso kann der Methylanthranilsäuremethylester auch durch Einw. von Halogenmethyl auf Anthranilsäuremethylester gewonnen werden. Durch fraktionierte Dest. im Vakuum wird er weiter gereinigt.  $K_{p18}$ . 130—131°.  $D^{15}$ . 1,120. Die Lsg. besitzt blaue Fluoreszenz. Im *Mandarinöl* ist der Methylanthranilsäuremethylester neben *Limonen* u. *Citral* fertig gebildet vorhanden und erteilt diesem den charakteristischen Geruch; er soll zur Herst. künstlichen Mandarinenöls, sowie zu Parfümeriezwecken überhaupt dienen.

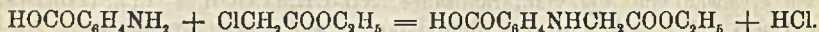
**Kl. 12<sub>a</sub>. Nr. 122569** vom 23/8. 1900. [17/7. 1901].

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., Verfahren zur Darstellung von Rhodansubstitutionsprodukten von o-p-Dinitrooxydiphenylaminen.** In dem durch Einw. von Rhodansalzen auf in Aceton oder A. gelösten Dinitro-m-dichlorbenzol erhältlichen m-Dinitrodihodanbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{SCN})_2^{1,3}(\text{NO}_2)_2^{4,6}$ , ist der eine der beiden Rhodanreste leicht durch einen Amidophenolrest ersetzbar, wenn man eine alkoh. Mischung von 1 Mol. dieses Dinitrodihodanbenzols und 1 Mol. eines Amidophenols (o- oder p-Amidophenol, p-Amidophenol-o-sulfosäure oder p-Amidosalicylsäure), bei Ggw. eines säurebindenden Mittels, wie z. B. Natriumacetat auf 50—70° erhitzt. Man erhält eine Reihe von Körpern der allgemeinen Formel  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{SCN})(\text{NO}_2)_2^{4,6}\cdot\text{X}^3$ , worin X einen Amidophenolrest bedeutet, die somit als *Dinitrorhodanoxydiphenylamin* zu bezeichnen sind, und mit Rücksicht darauf, daß sie bereits Schwefel im Molekül gebunden enthalten, zur Darst. von Farbstoffen, insbesondere Schwefelfarbstoffen (Patentschriften 122 605 u. 122 606, vergl. unten), geeignet sind. Das bisher nicht beschriebene m-Dinitrodihodanbenzol ist unl. in W., swl. in der Kälte in Bzl. und A., ll. in h. Eg. und h. Aceton und etwas l. in sd. A. Es kristallisiert aus der h. alkoh. Lsg. beim Erkalten in bläsgelben Blättchen, welche bei 185° unter Zers. schm. Das daraus mit p-Amidophenol dargestellte o-p-Dinitro-m-rhodan-p'-oxydiphenylamin bildet rote, derbe Krystalle (aus h. A.), F. 227—228°, wl. in A., sl. in Aceton und h. Eg. Das mit p-Amidophenol-o-sulfosäure erhältliche Kondensationsprod. verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm., ll. in W. und aus der wss. Lsg. leicht aussalzbar; das Natronsalz bildet rotbraune Nadelchen. Das mit p-Amidosalicylsäure erhältliche Prod. ist ein gelbbraunes Pulver, verkohlt ebenfalls, wl. in organ. Lösungsmitteln; l. in Alkalien mit rotbrauner Farbe. Das mit o-Amido-

phenol erhältliche Prod. bildet ein rotes Pulver, F. 255°, ll. in Aceton und h. Eg.; wl. in A.

**Kl. 12 g. Nr. 122687** vom 30/3. 99. [16/7. 1901].

**Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden, Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung von Phenylglycin-o-carbonsäureestern.** Die B. von Diestern bei der gewöhnlichen Darst. der für die Indigosynthese wertvollen sauren Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure durch Behandeln der Phenylglycin-o-carbonsäure mit Alkoholen und Mineralsäuren wird vermieden, wenn man zur B. der Ester entweder Anthranilsäure mit Chloressigsäureestern oder Anthranilsäureester mit Chloressigsäure behandelt. In ersterem Falle verläuft die Rk. nach folgender Gleichung:



Der Äthylester bildet, aus A. umkrystallisiert, Nadeln, F. 145—150° (unkorr.). Man führt die Rk. aus, indem man entweder 1—2 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Chloressigsäureester am besten unter Zusatz von wenig A., auf dem Wasserbade erhitzt, oder indem man 1 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Chloressigsäureester und 1 Mol. Natriumacetat oder Soda oder anderen Neutralisationsmitteln zusammen erwärmt. Auch die bisher unbekannte Reihe der Monoester von der Formel z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OCOC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{COOH}$  eignet sich als Ausgangsprod. für Indigo. Dieselben werden erhalten durch Einw. von Anthranilsäureestern auf Chloressigsäure, indem man entweder 1—2 Mol. Anthranilsäureester mit 1 Mol. Chloressigsäure oder gleiche Mol. Anthranilsäureester und Chloressigsäure mit essigsaurem Natrium oder Soda oder anderen Neutralisationsmitteln zusammen erwärmt. Der Äthylester bildet Nadeln, F. 167° (unkorr.).

**Kl. 22 a. Nr. 122605** vom 23/8. 1900. [16/7. 1901].

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Rhodanderivaten der Dinitrooxydiphenylamine.** Die gemäß der Patentschrift 122 569 (vergl. oben) erhältlichen Rhodanderivate des o-p-Dinitro-p'-oxydiphenylamins, seiner Sulfo- und Carbonsäuren liefern in der Schwefelschwefelalkalischmelze Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle in grünlichgrauschwarzen Tönen anfärben. Diese Färbungen ändern jedoch schon beim Liegen an der Luft, rascher noch beim Dämpfen in Ggw. von Sauerstoff oder beim Behandeln mit alkal. Oxydationsmitteln, wie z. B. Natriumsuperoxyd, ihre Nüance und verwandeln sich in lebhaft indigblaue Töne, welche den höchsten Anforderungen in Bezug auf Waschechtheit, Beständigkeit gegen Alkalien und SS. etc. genügen. Besonders wertvolle Farbstoffe wurden bisher erhalten bei Verwendung der Kondensationsprodd. aus 1 Mol. Dinitrodihydroxybenzol u. 1 Mol. p-Amidophenol, p-Amidophenol-o-sulfosäure und p-Amidosalicylsäure.

**Kl. 22 a. Nr. 122606** vom 9/10. 1900. [12/7. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 122 605 vom 23/8. 1900; vergl. vorstehend.)

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Derivaten der Dinitrooxydiphenylamine.** An Stelle der gemäß dem Verf. des Hauptpatents zu verwendenden Rhodanderivate der Dinitrooxydiphenylamine sollen hier die entsprechenden Thiophenole oder Xanthogensäurederivate der m-Dinitrooxydiphenylamine oder die m-Dinitrochloroxydiphenylamine selbst der Schwefelschwefelalkalischmelze zwecks Darst. von substantiven Farbstoffen von wesentlich den gleichen Eigenschaften wie die des Hauptpatents unterworfen werden. Die Thiophenole u. die Xanthogensäurederivate unterscheiden sich von den Rhodanderivaten des Patents 122 569 (vergl. oben) dadurch, daß an Stelle der SCN-Gruppe die Gruppe SH, bezw. S-CS-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> enthalten. Bei ihrer Darst. geht man zweckmäßig von den Dinitrochloroxydiphenylaminen aus, welche man durch Einw. äquimolekularer Mengen von o- oder p-Amidophenol und Dinitro-

m-dichlorbenzol erhält, und welche folgende Zus. haben:  $C_6H_2(NO_2)_2^{1,6}.Cl^2.X^4$ , worin X den p- oder o-Amidophenolrest bedeutet. Läßt man auf diese Prodd., zweckmäßig in alkoh. Lsg., bezw. Suspension, eine alkoh. Lsg. von Kaliumsulfhydrat oder eine solche von xanthogensauren Salzen einwirken, so wird das zweite Chloratom durch die —SH-Gruppe, bezw. —S—CS—OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe ersetzt, u. es werden so die oben erwähnten, bisher nicht bekannten Thiophenol-, bezw. Xanthogensäurederivate erhalten. Die Thiophenole können auch in der Weise dargestellt werden, daß man die in der Patentschrift 122 569 beschriebenen Dinitrorhodanoxydiphenylamine in alkoh. Lsg. mit Kaliumsulfhydrat behandelt, wobei der Rhodanrest durch den Thiophenolrest ersetzt wird.

Sofern es sich um die Darst. dieser Farbstoffe aus der oben besprochenen Sulfhydratverb. handelt, läßt sich deren Darst. und Verschmelzung mit Schwefelalkali zu einer einzigen Operation vereinigen in der Weise, daß man die erwähnten Dinitrochloroxydiphenylamine zur Farbstoffschmelze benutzt. Das aus 1 Mol. *sym. Dinitrom-dichlorbenzol* und 1 Mol. *p-Amidophenol* erhaltliche *m-Dinitrochlor-p'-oxydiphenylamin*, bildet rote Krystalle, unl. in W., aus A., in dem es wl. ist, in kurzen, roten Prismen, F. 228°. Das mittels eines Moleküls *o-Amidophenol* erhaltene *m-Dinitrochlor-o'-oxydiphenylamin* unterscheidet sich von dem entsprechenden vorher beschriebenen Paraoxyderivat durch seine leichtere Löslichkeit in A. u. durch seinen F., 195°. Das aus dem p-Derivat erhaltene Thiophenolderivat ist unl. in Bzl. und W., wl. in h. A., leichter in h. Aceton u. h. Eg. Gelbrote, flache Nadeln oder Blättchen, die bei 307° verpuffen. Das aus dem o-Derivat erhaltene Thiophenolderivat bildet ein gelbrotes Krystallpulver, welches bei 302° verpufft.

Die durch Einw. von Kaliumsulfhydrat auf *m-Dinitrorhodan-p'-* oder *-o'-oxydiphenylamin* erhaltenen Thiophenolderivate sind identisch mit den vorstehenden. Das durch Einw. von *Xanthogenat* auf *m-Dinitrochlor-p'-oxydiphenylamin* erhaltliche Xanthogensäurederivat ist unl. in W. und Lg., wl. in A., Ä., Bzl., leichter l. in Aceton u. h. Eg., daraus in feinen Nadeln krystallisierend, welche bei 115° sintern und bei 125—130° geschmolzen sind. Das aus dem *m-Dinitrochlor-o'-oxydiphenylamin* erhaltliche Derivat bildet ein gelbes Pulver, welches bei 125° sintert und bei 155—160° geschmolzen ist.

**Kl. 22a. Nr. 122827 vom 2/6. 99. [17/7. 1901].**

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe*. Durch Zusammenschmelzen von *p-Amidophenolen* und *Oxyazoverbindungen* bei ca. 200° mit Schwefel werden Schwefelfarbstoffe erhalten, welche von dem aus jedem dieser Prodd. mit Schwefel allein entstehenden Farbstoffen (Pat. 85330; Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. R. 318) verschieden sind. Aufser *p-Amidophenol* ist noch *Amido-o-kresol*,  $CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$ , und als Oxyverb. sind hauptsächlich *Anilinazophenol*, *o-Toluidinazophenol*, *p-Toluidinazophenol*, *m-Xylidinazophenol*, *p-Oxy-p-amidoazobenzol* geeignet.

Ferner geben analoge wertvolle Prodd. diejenigen Oxyazoverbb., welche an Stelle von Phenol *o-Kresol*, bezw. *Resorcin* enthalten; alle färben sie Baumwolle in blauschwarzen Tönen an, welche durch nachträgliche Oxydation an der Luft oder mit Bichromat, Eisenchlorid etc. in tiefes, hervorragend echtes Kohlschwarz übergehen.

**Kl. 22a. Nr. 122739 vom 9/11. 1900. [17/7. 1901].**

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überführung von Indigoleukoverbindungen in Indigoblau*. Schwefel zeigt die Eigenschaft, Indigoleukoverbb., wie Indoxyl, Indoxylsäure, Indigweiß, sowohl in neutraler als schwach alkal. Suspension, bezw. Lsg. in Indigblau überzuführen.

Diese Rk. läßt sich sowohl auferhalb wie auf der Faser ausführen. Insbesondere kann sie zufolge der Eigenschaft der vegetabilischen und animalischen Faser, den Schwefel mechanisch zu fixieren, in der Küpenfärberei mit Erfolg angewendet werden.

Durch die Wirkung des Schwefels wird hier das Aufziehen des Indigos auf die Faser wesentlich beschleunigt, u. eine Indigobildung findet schon innerhalb der Flotte statt. Taucht man beispielsweise mit Schwefel präparierte Wolle in die Küpe, so scheidet sich auf der Faser nach kurzer Zeit unter der Flotte Indigblau ab. Hierbei wird die Wolle mit einem Zuge schon etwa ebenso stark u. ebenso echt gefärbt, wie unpräparierte Wolle in der gleichen Küpe durch drei Züge. Das Verf. ist für alle mit Kalk oder Magnesia oder anderen alkal. Erden geführten Baumwoll- oder Wollküpen anwendbar. Der Schwefel spielt hierbei nicht die Rolle einer mechanisch wirkenden Beize, wie etwa beim Färben mit Malachitgrün, vielmehr wirkt er bei der Rk. offenbar als Oxydationsmittel, indem er sich mit dem disponiblen Wasserstoff des Indigweiss zu Schwefelwasserstoff verbindet. Eine besondere Anwendungsform des Verf. besteht darin, dafs man einzelne Stellen eines Woll- oder Baumwollgewebes mit Schwefel präpariert und dann in die Küpe eingeht, wobei sich die präparierten Stellen dunkler anfärben als die unpräparierten. Es werden auf diese Weise dunkelblaue Effekte auf hellblauem Grund erhalten, die bisher nur auf umständliche Weise erzeugt werden konnten. Auch beim Indigodruck kann man sich des Schwefels mit Vorteil so bedienen, um Indigblau auf der Faser niederzuschlagen. Bisher mußte man z. B. bei Verwendung von *Indophor* dies aufdrucken u. den Stoff hierauf durch ein Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, passieren lassen. Drückt man dagegen *Indophor* mit Schwefel gemengt auf und dämpft, so scheidet sich direkt Indigoblau auf der Faser ab. Der Schwefel kann sowohl als solcher, wie in Form von ihm erzeugenden Gemischen, z. B. Schwefelnatrium, Schwefelcalcium und Säuren Verwendung finden.

**Kl. 40a. Nr. 122663** vom 23/6. 1900. [15/7. 1901].

**Hugh Fitzalis Kirkpatrick-Picard**, London, *Verfahren zur Verhüttung von zusammengepressten Schwefelerzen, insbesondere von bleireichen Zinkerzen*. Das Erz wird in zerkleinertem Zustande auf Metalloxyde vorgeröstet u. hierauf zwecks feiner Verteilung u. Verhinderung des die Wände der Retorte schädigenden Abschmelzens der Metalle, hauptsächlich des Bleies, mit einer beim Erhitzen kokenden kohlenstoffhaltigen Substanz, vorteilhaft in Form von mit dem Erz hergestellten Briketts bei hoher Temperatur in Retorten oder dergl. reduziert, wobei das Zink durch Dest. abgeschieden wird, während das Blei u. die übrigen Metalle in feiner Verteilung in dem Koks zurückgehalten und in geeigneter Weise gewonnen werden.

**Kl. 53i. Nr. 121530** vom 16/9. 99. [17/7. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 114412 vom 14/1. 99.; vgl. C. 1900. II. 1003.)

**Wilhelm Holtschmidt**, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung entfärbten Eiweisses*. Das Verf. des Hauptpatents läßt sich an Stelle von Blut auch auf andere fällbare Eiweißstoffe enthaltende Fil. tierischen oder pflanzlichen Ursprungs anwenden. Als solche kommen besonders *Milch*, auch in Mischung mit Blut, u. *Rübenmelasse* in Betracht.

**Kl. 53i. Nr. 122167** vom 8/8. 1900. [15/7. 1901].

**Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft**, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von albumose- und aschefreiem Pepton*. Rohpeptonlsgg. werden mit Ammoniumsulfat, Zinksulfat oder einem anderen albumosefällenden Mittel gesättigt, und mittels konz. Schwefelsäure und Ferrisalzen die letzten Albumosereste entfernt. Aus dem Filtrat wird sodann durch Ferrisalze unter Abstumpfen der S. ein *Eisenpeptonatniederschlag* ausgefällt, aus welchem nach dem Abfiltrieren und Auswaschen das Pepton durch Umsetzung gewonnen wird.