

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Martin, *Über eine Theorie der chemischen Vereinigung*. Atome sind komplexe, einem Benzolkern analoge Gebilde, welche nur dann aufeinander einwirken können, wenn der Atomring durch irgend eine Ursache gesprengt ist. Man bezeichnet dann die Atome als „ionisiert“. Chemische Einw. kann nur dann von selbst eintreten, wenn die Veränderung der Ätherspannung, hervorgebracht durch Annäherung und Entfernung benachbarter Moleküle, derart ist, daß sie mit einer inneren Schwingungsgröße eines Atoms oder Moleküls zusammenfällt. Die Atome werden so ionisiert. Die Dissociation von Gasmolekülen wird durch zwei Umstände bedingt. Einmal kann das allmähliche Anwachsen der Temperatur durch Erhöhung der Geschwindigkeit der Atome im Molekül von selbst Dissociation veranlassen. Zweitens aber wird, wenn die Schwingungsgröße der Ätherspannung mit der Schwingungsgröße des Moleküls zusammenfällt, lange vorher Dissociation eintreten, als der erste Grund solche verursachen würde. In der Dissociation brauchen die Atome nicht notwendig ionisiert zu sein. Das schnelle Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wird durch das Zusammenfallen der Zeitgrößen der Atomschwingung u. der Veränderung der Ätherspannung veranlaßt.

Wenn zwei Gasmoleküle bei t° aufeinander einwirken, dann wird dieselbe Rk. auch bei höheren Temperaturen t° und t''° eintreten, unter der Bedingung, daß bei t° die Veränderung der Ätherspannung annähernd gleich ist der Schwingungsgröße der Atome im Mol. Bei t° und t''° ist jedoch die erstere doppelt, bezw. dreifach so groß als die letztere. Es kann nun vorkommen, daß die Prodd. der Einw. bei diesen Temperaturen nicht beständig sind. In jedem Falle werden die Atome bei t° , t° u. t''° ionisiert sein, ob nun eine Rk. eintritt oder nicht. Bei dazwischen liegenden Temperaturen wird keine Rk. Platz greifen. Ein Beispiel für einen solchen Fall bietet das Siliciumhexachlorid, welches unter 350° und über 1000° beständig ist, bei den dazwischenliegenden Temperaturen aber Dissociation erleidet. Das Vorhandensein solcher Temperaturbereiche kann dadurch verdeckt werden, daß die Prodd. der Rk. auch zwischen ihnen bestehen können.

Eine Rk. kann vollständig werden nur dann, wenn die Veränderungsgröße der Ätherspannung, welche notwendig ist, um eine gegenseitige Einw. der Moleküle herbeizuführen, nicht zugleich die Prodd. der Rk. zur Zers. zwingt. Vollständige Rkk. treten nur selten ein, da ein komplexes Molekül so viele Arten der Schwingung besitzt, daß es leicht bei fast jeder Temperatur beeinflusst wird. (Proceedings Chem. Soc. 17. 169—70. 3/7.)

FAHRENHORST.

H. M. Dawson und J. Mac Crae, *Metallammoniakverbindungen in wässriger Lösung. Teil III. Lösungen von Salzen der alkalischen Erdmetalle*. (Vgl. C. 1901. I. 492. 990.) Vf. bestimmten die Verteilung von Ammoniak zwischen Lsgg. von Salzen der alkal. Erdmetalle und Chlf. bei 20° . Sie fanden, daß die Calciumionen in Lsg. in geringem Maße komplexe Ammoniakionen bilden, während die entsprechende Fähigkeit der Strontiumionen geringer und die der Bariumionen am geringsten ist. (Proceedings Chem. Soc. 17. 177. 3/7.)

FAHRENHORST.

H. M. Dawson und J. Mac Crae, *Metallammoniakverbindungen in wässriger Lösung. Teil IV. Der Einfluss der Temperatur auf die Dissociation des Cupriammoniumsulfats.* Es wurde die Verteilung von Ammoniak zwischen W. und Chlf. und zwischen wss. Kupfersulfatlg. und Chlf. bei 10 und 30° bestimmt. Die Unters. ergab, dass Kupfersulfat bei niedriger Temperatur mehr Ammoniak bindet als bei höherer; quantitative Bestimmungen über den Einfluss der Temperatur auf die Dissociation der Verb. $\text{Cu}_4\text{NH}_3\cdot\text{SO}_4$ konnten nicht gemacht werden, da innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen der Einfluss zu schwach war. Dasselbe Verhältnis zwischen Ammoniakkonzentration u. Verteilungskoeffizient wurde wie früher (J. Chem. Soc. London 79. 496; C. 1901. I. 492. 990) bei 20° auch bei 10 und 30° gefunden. (Proceedings Chem. Soc. 17. 178. 3/7.)

FAHRENHORST.

Angelo Coppadoro, *Über die gegenseitige Beeinflussung von zwei katalytischen Reaktionen in demselben Mittel.* Vf. suchte durch Verss. zu ermitteln, ob, wenn gleichzeitig in ein und demselben Medium 2 katalytische Vorgänge stattfinden, diese einander beeinflussen. Zu diesem Zweck studierte Vf. einmal die Inversion von Zucker durch S. in einer Lsg., die Methylacetat enthielt, und in einer davon freien Lsg.; und andererseits die Spaltung von Methylacetat durch S. bei Ggw. und Abwesenheit von Zucker. Zur Messung der Inversion benutzte Vf. den LANDOLT-LIPPIG'schen Polarisationsapp., während die Zers. des Methylacetats durch Titrieren der in Freiheit gesetzten Essigsäure mittels $\frac{1}{20}$ n. Barytw. verfolgt wurde. Die folgenden Tabellen enthalten die vom Vf. gefundenen Zahlen:

I. Inversion des Zuckers.

Kon- zentration der Säure	Kon- zentration des Zuckers	Temperatur	HCl			H ₂ SO ₄		
			ohne Acetat	mit 1 ccm Acetat	mit 2 ccm Acetat	ohne Acetat	mit 1 ccm Acetat	mit 2 ccm Acetat
$\frac{n}{2,5}$	8%	25°	19,83	19,68	—	—	—	—
$\frac{n}{12,5}$	16%	40°	63,05	57,69	49,81	32,98	23,49	20,90
$\frac{n}{25}$	16%	40°	16,87	13,77	12,74	9,11	8,60	8,37

II. Katalyse des Methylacetats.

Kon- zentration der Säure	Kon- zentration des Acetats	Temperatur	HCl		H ₂ SO ₄	
			ohne Zucker	mit Zucker	ohne Zucker	mit Zucker
$\frac{n}{2,1}$	1 ccm	25°	16,54	16,25	—	—
$\frac{n}{12,5}$	1 „	40°	9,13	10,25	5,78	6,47
$\frac{n}{12,5}$	2 „	40°	9,85	11,77	6,47	7,49
$\frac{n}{25}$	1 „	40°	4,70	5,42	3,23	3,66
$\frac{n}{25}$	2 „	40°	5,01	5,74	3,39	3,89

In konz. Säurelsgg. sind offensichtlich in beiden Fällen die katalytischen Rkk. ohne Einfluß aufeinander. In verdd. Lsgg. nimmt aber zunächst die Zers. des Methylacetats bei Ggw. von Zucker zu. Dies beruht aber nicht auf irgend einer chemischen Wirkung des Zuckers auf das Acetat, ist vielmehr so zu erklären, daß durch die Ggw. des Zuckers in Lsg. die Wassermenge vermindert, die Konzentration der S. und damit die Umsetzungskonstante erhöht wird. Diese Auffassung, daß der Zucker nur mechanisch durch das von ihm in Lsg. eingenommene Volum wirkt, wurde durch Verss. einmal mit pulverförmigem, sowie andererseits mit bereits invertiertem Zucker in Lsg. bestätigt. Im ersteren Falle war die Konstante der Zers. des Methylacetats die gleiche, wie bei Abwesenheit von Zucker, im anderen Falle ebenso wie bei Ggw. von noch nicht invertiertem Zucker. — Daß die Invertierungsgeschwindigkeit des Zuckers bei Ggw. von Acetat mit zunehmender Menge desselben abnimmt, ist nach Vf. im Hinblick auf Verss. anderer Forscher (vgl. COHEN, Z. physik. Ch. 28. 145; C. 99. I. 814) auf den Einfluß des durch die Ggw. von Methylacetat modifizierten Mediums zurückzuführen und jedenfalls aus den Verss. zu schließen, daß, wenn zwei katalytische Rkk. neben einander in demselben Medium verlaufen, sie einander durchaus nicht beeinflussen. (Gaz. chim. ital. 31. I. 425—50. 3/7. [16/1.])

ROTH.

Giacomo Ciamician u. P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. II. Mitteilung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2040—46. — C. 1901. I. 1190.)

ROTH.

Louis Kahlenberg, *Die latente Verdampfungswärme einer Anzahl organischer stickstoffhaltiger Stoffe*. Die Bestimmungen der spezifischen Wärme geschahen nach BERTHELOT, die der Verdampfungswärme mit dem vom Vf. angegebenen Apparat (The Journ. of Physical Chem. 5. 215; C. 1901. II. 83). Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Stoff	Spezifische Wärme	Verdampfungswärme	$\frac{M \cdot H}{T}$	$K = \frac{0,02 T^2}{H}$
Amylamin	0,6136	98,75	23,3	27,42
Dipropylamin	0,5972	75,69	20,0	38,35
Diisobutylamin	0,5701	65,85	20,8	50,43
Valeronitril	0,5199	95,95	19,8	33,69
α -Pikolin	0,4342	90,75	21,0	35,61

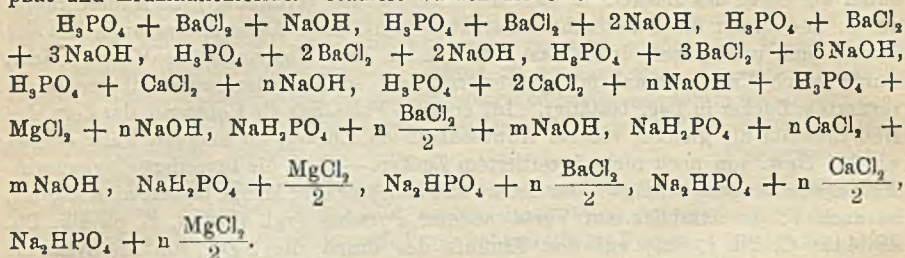
Es scheint hiernach, daß Proportionalität zwischen der Verdampfungswärme u. der TROUTON'schen Konstante $\left(\frac{M \cdot H}{T}\right)$ besteht, und daß die Verdampfungswärme nicht nur der Verdampfungs-, sondern auch der zur Trennung der associierten Moleküle aufzuwendenden Arbeit entspricht. (The Journ. of Physical Chem. 5. 284—88. Univ. of Wisconsin. März 1901; Sep. vom Vf.)

BÖTTGER.

W. G. Alexejew, *Übereinstimmung der Methoden der formalen Chemie und der symbolischen Invariantentheorie*. Vf. zeigt die Übereinstimmung der Grundbegriffe und Hauptmethoden der formalen Chemie mit der CLEBSCH-GORDAN'schen symbolischen Invariantentheorie. Im wesentlichen ist die Abhandlung identisch mit der von GORDAN und ALEXEJEW unter ähnlichem Titel in der Z. physik. Ch. 35. 610. veröffentlichten Publikation. Eine Erweiterung gegenüber letzterer Arbeit wird durch den Vergleich der Mehrwertigkeit von Atomen mit dem Polarenprozess in der Invariantentheorie gebracht. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 314—48. 14/6.)

DAUGE.

Berthelot, *Chemische Gleichgewichte. Phosphorsäure und Erdalkalichloride*. Vf. hat die sich zwischen der Phosphorsäure und den Alkaliphosphaten in Ggw. von Erdalkalichloriden abspielenden Rkk. untersucht. Die Arbeit zerfällt in zwei Abschnitte: 1. Phosphorsäure und Erdalkalichloride. — 2. Mono- und Dinatriumphosphat und Erdalkalichloride. Studiert wurden die Glieder:



Die Untersuchung ergab, daß das Verhältnis zwischen 1 Molekül gebundener Phosphorsäure und der Anzahl Äquivalente der Erdalkalien, welche zusammen dieses Molekül in den Phosphatniederschlägen sättigen, zwischen zwei und vier Äquivalenten schwankt, je nach der Natur und dem relativen Mengenverhältnis der vorhandenen Körper (SS. und Basen, freie und gebundene, Erdalkalichloride etc.). Diese Schwankungen sind im übrigen eine Funktion der seit Beginn der Rk. verflossenen Zeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 5—20. [1/7*].) DÜSTERBEHN.

R. C. Farmer, *Eine neue Bestimmungsmethode der hydrolytischen Dissociation*. (J. Chem. Soc. London 79. 863—70. 3/7. — C. 1901. II. 8. Birmingham. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

E. Schär, *Beobachtungsreihen über Veränderung physikalisch-chemischer Eigenschaften von verschiedenen Ferrisalzen bei Verdünnung mit Wasser oder mit Alkohol, sowie bei Erwärmung, bei Zusatz chemischer Reagenzien und bei Gegenwart von Haloidsalzen*. (Forts. von S. 9). — Enthält eine Zusammenstellung der vorgenommenen Verss. Vgl. hierüber Original. — (Arch. der Pharm. 239. 340—53. 6/7.) v. SODEN.

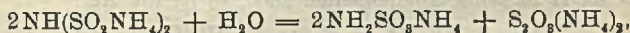
Roberto Salvadori, *Vorlesungsversuche über das Prinzip der Erhaltung des Gewichts*. Den von OSTWALD (Grundlinien der anorganischen Chemie, Leipzig, 1900) vorgeschlagenen Vers. zur Demonstration des Prinzips von der Beständigkeit der Materie empfiehlt Vf. folgendermaßen auszuführen: Man bringt ein Stückchen Phosphor in ein an einem Ende geschlossenes, wenig schmelzbares, 40 cm langes, 2—3 cm breites Rohr, zieht das offene Ende zu einer Spitze aus, zeigt, daß, wenn man es unter Hg bringt, dieses nicht sofort eindringt, schmilzt das Rohr zu, wägt, erhitzt den Phosphor, wägt nach eingetretener Rk. und nach dem Erkalten wieder und weist darauf hin, daß das Gew. dasselbe geblieben. Bricht man jetzt die Spitze des Rohres unter Hg ab, so ergießt sich dieses sogleich in das Rohr. — Auch folgender Vers. ist empfehlenswert: Man bringt in ein widerstandsfähiges Rohr von den vorher beschriebenen Dimensionen etwas konz. HNO₃ und ein Glasröhrchen mit etwas Kupferpulver. Man schmilzt zu, wägt, mischt vorsichtig die HNO₃ mit dem Kupferpulver, und wägt nach beendeter Rk. und nach dem Abkühlen wieder. Man öffnet dann das Rohr vorsichtig wie bei einer Bestimmung nach CARIUS, wobei reichliche Stickoxyddämpfe entweichen. (Gaz. chim. ital. 31. I. 400—1. 3/7. [November 1900]. Sassari. Königl. Techn. Inst.) ROTH.

R. Salvadori, *Noch über das Gesetz der Erhaltung des Gewichts (Vorlesungsversuch)*. Noch geeigneter als der zuletzt beschriebene Vers. (vgl. vorst. Ref.) ist der folgende, in dem im eingeschmolzenen Rohr die B. des höchst voluminösen,

dichten, metallisch-glänzenden *Ammoniumamalgams* vorgeführt wird. Zu diesem Zweck verwendet Vf. ein 30 cm langes, etwa 1 cm breites, U-förmig gebogenes, widerstandsfähiges Rohr, schmilzt die beiden offenen Enden zu, nachdem man zuvor an den oberen Teil des Rohres ein etwa 8 cm langes, weniger als 1 cm breites Röhrrchen angeschmolzen, giebt in den einen Arm des Rohrs etwa 2,5 cm hoch Natriumamalgam (bereitet aus 1 g Na und 130 g Hg), in den anderen ein gleiches Volum einer gesättigten NH_4Cl -Lsg., zieht das seitliche Röhrrchen etwas aus, verbindet es mit einer Wasserluftpumpe und schmilzt nach Erzeugung eines gewissen Vakuums im Rohr das Röhrrchen zu, wägt, kehrt dann das Rohr um, so daß sich die beiden Substanzen mischen, wobei in wenigen Sekunden das ganze Rohr vom Ammoniumamalgam erfüllt ist, und wägt wieder. — Vf. empfiehlt, die angegebenen Verhältnisse inne zu halten, ferner auch das Rohr zu evakuieren, weil sonst unter Umständen durch den sich während der Rk. entwickelnden H ein Druck entstehen könnte, der die B. des Amalgams zu verhindern im stande ist. (Gaz. chim. ital. 31. I. 474—76. 3/7. [19/3]. Sassari. Königl. Techn. Inst.) ROTH.

Anorganische Chemie.

E. Divers u. M. Ogawa, *Ammonium- und andere Imidosulfite*. *Ammoniumimidodisulfid*, welches schon früher (Proceedings Chem. Soc. 16. 113; C. 1900. II. 10) von den Vf. bei der Zers. von Ammoniumamidodisulfid erhalten wurde, kann man in reinem Zustand darstellen, indem man aus dem Rückstand zunächst mit 95%igem A. einige Verunreinigungen entfernt und dann das Imidosulfid mit 90%igem A. löst. Es bildet kleine, dünne, glänzende und etwas zerfließliche Prismen von schwachem Schwefelgeschmack, welche gegen Lackmus neutral sind. In W. ist es all. u. zers. sich langsam. Beim Kochen mit HCl entsteht jedenfalls zunächst Amidoschwefelsäure und Ammoniumthiosulfat:



letzteres aber zers. sich unter B. von S. und SO_2 .

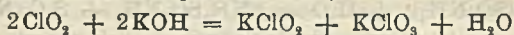
Beim Erhitzen wird Ammoniumimidodisulfid zum größten Teil zers., und ein kleiner Teil findet sich neben Pyrosulfid im Sublimat. Der beim Erhitzen auf 150° hinterbleibende Rückstand besteht aus Schwefel, Sulfat u. Imidosulfat. Ammoniumimidodisulfid giebt eine in HCl l. Fällung mit Ba-Salzen. Kaliumimidodisulfid u. Bariumammoniumimidodisulfid sind krystallinische, ll. Salze. (Proceedings Chem. Soc. 17. 163—64. 3/7.) FAHRENHORST.

E. Divers und T. Haga, *Nitridisulfate*. Ammoniumnitridisulfat kann nicht durch Sulfonierung von Ammoniak erhalten werden, da das durch Vereinigung von SO_2 und NH_3 gebildete Imidosulfat sich erst bei sehr hoher Temperatur zers., dann aber völlig gespalten wird. Der einzige Weg zur Darst. ist daher die Überführung eines Nitrits durch Sulfonierung zunächst in Hydroximidosulfat und dann in das Nitril. Das Ammoniumsalz hat die Zus. $4\text{NH}_3 + 3\text{SO}_2$, es ist ebenso wie das K-Salz schon von FREY (1845) dargestellt worden. Ein K-Na-Salz, $\text{SO}_3\text{Na}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})$, wurde von RASCHIG (1887) erhalten. Natriumnitridisulfat entsteht beim Einleiten von SO_2 in eine möglichst konz. Lsg. von Natriumnitrit (2 Mol.) und Natriumcarbonat (3 Mol.). Es bildet glänzende kurze Prismen mit $5\text{H}_2\text{O}$, ist all., neutral zu Lackmus und sehr unbeständig. Löst man das Salz in einer konz., schwach alkal. Bariumchloridlsg., so entsteht eine zunächst flockige, dann krystallinisch und dicht werdende Fällung von Barium- oder Bariumnatriumnitridisulfat. (Proceedings Chem. Soc. 17. 164. 3/7.) FAHRENHORST.

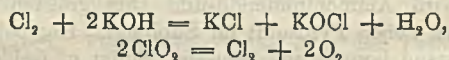
A. Gutbier, *Studien über das Tellur*. Die *Tellursäure* besitzt nicht, wie bisher

angenommen wurde, die Formel $H_2TeO_4 + 2H_2O$, sondern die Formel H_6TeO_6 ; dies ergab sich aus der Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung u. dem gesamten Verhalten der S., speziell beim Erhitzen. Sie krystallisiert nicht, wie man früher annahm, in monoklinen, sondern in Krystallen des hexagonal-rhomboidischen Systems; daneben besteht aber auch eine reguläre Modifikation. Die Leitfähigkeitsbestimmungen zeigten, daß die Tellursäure nur eine äußerst schwache S., etwa wie H_2S oder Blausäure, ist, die sich unter Benutzung eines Indikators nicht titrieren läßt. Mit der tellurigen S. hat sie die Unfähigkeit gemeinsam, Ester zu bilden, u. die Eigenschaft, von Hydrazin und dessen Salzen quantitativ zu Tellur reduziert zu werden. Mit Ag- und Pb-Nitrat bildet sie, entgegen der Angabe von OPPENHEIMER (J. pr. Chem. 71. 270), keine Doppelsalze. — Die Salze der Tellursäure gehen durch Schmelzen in solche der tellurigen S. über; mittels des NH_4 -Tellurats kann man qualitativ Na neben K erkennen. Tellursäure verbindet sich mit Anilin, wirkt aber auf Diamine oxydierend; die Tellurate der Erden ließen sich nicht krystallisiert erhalten. K-Tellurat existiert in zwei Modifikationen: $K_2TeO_4 + 5H_2O$ und $K_2TeO_4 + 2H_2O$; letzteres bildet mit K-Osmiat, $K_2OsO_4 + 2H_2O$, isomorphe Mischkrystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2114—15. 6/7. [20/6.] Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule. München.)
STELZNER.

A. Reyhler, *Untersuchungen über die Oxyde des Chlors*. Zwecks Darst. einer wss. Lsg. von *Chlordioxyd*, ClO_2 , gab Vf. in eine Krystallisierschale 220 g W. und in ein auf dem Wasser schwimmendes Schälchen 12 g $KClO_3$ und ein kaltes Gemisch von 44 ccm konz. H_2SO_4 und 10—11 ccm W., bedeckte die Krystallisierschale mit einem Glas, welches Eis enthielt, und überließ das Ganze einige Stunden sich selbst. Das sich entwickelnde ClO_2 wurde von dem W. absorbiert. — ClO_2 u. KOH reagieren in äquimolekularen Mengen durchaus nicht augenblicklich auf einander. Da das ClO_2 stets etwas freies Cl enthält, u. ein Teil des ClO_2 sich während der Einw. des KOH in seine Komponenten zers., so ist die Rk.:



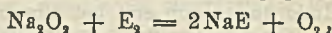
von den Nebenrkk.:



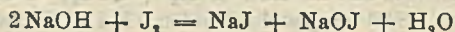
begleitet. Mit einem Überschuss von KOH verläuft die Rk. schneller, mit $KHCO_3$ an Stelle von KOH äußerst langsam. — ClO_2 und Natriumsuperoxyd reagieren dagegen augenblicklich auf einander im Sinne der Gleichung:



In gleicher Weise verläuft die Rk. zwischen Na_2O_2 und den Halogenen:



(E = Halogen und, wie aus dem Vorhergehenden sich ergibt, auch = ClO_2). Ein NaOH-Gehalt des Na_2O_2 ruft die Nebenrk.:

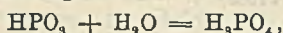


hervor. Da ein geringer Teil des J in Freiheit bleibt, so tritt anscheinend die dem nicht gebundenen J entsprechende Menge Na_2O_2 mit dem Hypojodid in Rk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 659—65. 5/7.)
DÜSTERBEHN.

W. H. Sodeau, *Die Zersetzung von Chloraten. Teil IV. Die vermutete „mechanische“ Erleichterung der Zersetzung des Kaliumchlorats*. (J. Chem. Soc. London 79. 939—43. 3/7. Woolwich. Royal Arsenal. Explosives Committee's Laboratory. — C. 1901. II. 163.)
FAHRENHORST.

Otto Ruff, *Flüssige Luft als Hilfsmittel bei chemischen Arbeiten.* — Vf. beschreibt die Darstellungsweise von flüssiger Luft (mit Abbildungen) und bespricht ihre Anwendung als Kühlmittel bei chemischen Rkk. — Um eventuell festzustellen, ob das Radikal NH_4 als solches bei sehr niedrigen Temperaturen existieren kann, wurde unter Kühlung von flüssiger Luft bei -95° eine gesättigte Lsg. von NH_4J in flüssigem 100% ig. NH_3 in einer zweischenkligen, unten zugeschmolzenen Glasröhre, in deren beide Enden Platindrähte eingeschmolzen waren, der Einw. des elektrischen Stromes unterworfen. Am positiven Pol schied sich wohl Jodstickstoff ab, am negativen Pol wurde dagegen nur H entw. (Zers. des NH_4 in $\text{NH}_3 + \text{H}$). — (Ber. Dtech. pharm. Ges. 11. 277—88. 9/7. [6/7.*] Berlin.)
v. SODEN.

C. Montemartini u. U. Egidi, *Studien über die Säuren des Phosphors.* I. *Geschwindigkeit der Hydratisierung der Metaphosphorsäure.* Die einbasische *Metaphosphorsäure* verwandelt sich in wss. Lsg. bekanntlich ohne B. von Zwischenprodd. und ohne Volumveränderung in die dreibasische *Orthophosphorsäure*. Die Hydratisierung vollzieht sich gemäß der Gleichung:



und man kann bei der verschiedenen Acidität der Ortho- und Metaphosphorsäuren durch einfache Bestimmung der Acidität der S. in der von MALY (Z. anal. Ch. 15. 417) angegebenen Weise den Hydratisierungsgrad ermitteln. Derartig ausgeführte Bestimmungen — bezüglich der Einzelheiten derselben sei auf das Original verwiesen — haben nun ergeben, daß die Hydratisierung der Metaphosphorsäure in verd. Lsg. eine Rk. erster Ordnung ist. Der Wert k der Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Konzentration der untersuchten Lsg. zu, und zwar nimmt Vf. an, daß das in der Lsg. der Meta- wie der Orthophosphorsäure vorhandene Wasserstoffion einen katalytischen Einfluß auf den Gang der Rk. ausübt. Lsgg. von Metaphosphorsäure werden sich um so länger halten, je verd. sie, und je weniger sie von anderen SS. verunreinigt sein werden. (Gaz. chim. ital. 31. I. 394—400. 3/7. [18/1.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Lab.)
ROTH.

A. Astruc u. J. Tarbouriech, *Acidimetrie der Arsensäure.* In Ggw. von Methylorange wird 1 Mol. Arsensäure (ebenso wie die Phosphorsäure) durch 1 Mol. KOH, NaOH, NH_3 oder durch $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sowohl in der Kälte, wie in der Wärme neutralisiert. In Ggw. von Phenolphthalein verbraucht 1 Mol. Arsensäure in der Kälte 2 Mol. eines Alkalis oder 1 Mol. eines Erdalkalis, in der Siedehitze ebenfalls 2 Mol. eines Alkalis, dagegen $1\frac{1}{2}$ Mol. eines Erdalkalis. Phosphorsäure dagegen verlangt bekanntlich in der Kälte in Ggw. von Phenolphthalein etwa 1,4 Mol. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Sr}(\text{OH})_2$ oder 1 Mol. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Die acidimetrische Bestimmung der Arsensäure kann auch in Ggw. eines Erdalkalisalzes vorgenommen werden. Fügt man zur Lsg. der Arsensäure oder eines Mono- oder Dimetallsalzes derselben Erdalkalichlorid und überschüssige Alkalilauge hinzu und titriert darauf den Überschufs der letzteren mit S. zurück, so entsteht in der Kälte zunächst ein gelatinöser Nd. von Triarseniat, der jedoch, während die S. bis zum Verschwinden der rosa Färbung des Phenolphthaleins zufließt, allmählich in das krystallinische Diarseniat übergeht, während die Phosphorsäure unter den gleichen Bedingungen als Triphosphat gefällt wird. In der Siedehitze dagegen wird das gebildete Triarseniat wohl krystallinisch, verwandelt sich aber nicht in das Diarseniat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 36—38. [1/7.*].)
DÜSTERBEHN.

J. N. Collie, *Über die Zersetzung des Kohlendioxyds bei der Einwirkung der elektrischen Entladung bei niedrigen Drucken.* Kohlendioxyd wird durch den elektrischen Funken bei niedrigem Druck zers. unter B. von CO und O : $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$.

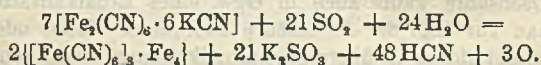
So wurden bei 5 mm Druck in 15 Sekunden 48%, in $\frac{1}{2}$ —5 Minuten 58—60% und in 10 Minuten 63% des Gases zerstört. Bei 10, 3 und 1 mm Druck betrug die Zers. nach 10 Sekunden 32, 55 und 65%. Die Verss. wurden mit Platinelektroden ausgeführt. Aluminiumelektroden bewirkten eine stärkere, ein elektrodenfreies Rohr eine geringere Zers. Wurden die Platinelektroden aber zur Rotglut erhitzt, so trat Wiedervereinigung zwischen dem Kohlenoxyd und Sauerstoff ein, bis das Gas wieder aus reinem CO₂ bestand.

Während Kohlendioxyd gegen den elektrischen Funken sehr unbeständig ist, wird Kohlenoxyd auch bei längerer Einw. nicht verändert. Ein Gemenge von CO₂ und H liefert unter den gleichen Bedingungen in kleiner Menge Methan, welches wahrscheinlich durch Einw. von H auf CO entsteht. Formaldehyd konnte nicht entdeckt werden. (Proceedings Chem. Soc. 17. 168—69. 3/7.) FAHRENHORST.

James Dewar, *Bestimmung des Siedepunktes des flüssigen Wasserstoffs mit Hilfe von Wasserstoff- und Heliumgasthermometern.* (Ann. Chim. Phys. [7] 23. 417 bis 432. Juli. — C. 1901. I. 1192.) DÜSTERBEHN.

Em. Dufau, *Magnesiumaluminat.* Mittels elektrischen Ofens gelingt es, Monomagnesiumaluminat (Spinell), Al₂O₃·MgO, herzustellen. Man benutzt dazu eine innige Mischung von 200 g Thonerde und 100 g Magnesia bei 900 Ampères unter 45 Volts. Das Reaktionsprod. wird zunächst mit HNO₃ ausgekocht, vom Carbid durch Schlämmen in Methylenjodid oder dem KLEIN'schen Reagens getrennt, da es leichter ist wie das Aluminat. Zur Analyse muß man letzteres mittels Kaliumbisulfat aufschließen. Das Monomagnesiumaluminat stellt durchsichtige Oktaeder von Quarzhärte vor, D¹⁶. 3,57, wird nur schwer von HF, HCl u. H₂SO₄ angegriffen, ebensowenig von Chlor, Brom und Jod, dagegen in der Wärme von Fluor. Kohle reduziert es selbst bei der Temperatur des elektrischen Ofens nicht, Kalium- und Natriumhydroxyd zers. es in der Schmelze leicht, dagegen nicht die Carbonate derselben. Durch Metallzusätze bei der Darst. kann man dem künstlich hergestellten Prod. die Färbungen des natürlichen Spinells geben. CuO verleiht dabei dem Aluminat eine rotbraune Färbung. — Unter obigen Bedingungen liessen sich Aluminate mit 2, 3 und 4 Mol. MgO auf 1 Mol. Al₂O₃ nicht gewinnen. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 25—27. 1/7. [5/6.*].) PROSKAUER.

J. Matuschek, *Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die wässerige Lösung von rotem Blutlaugensalz.* Durch Einleiten von SO₂ in eine wss. Lsg. von rotem Blutlaugensalz erhält man nicht gelbes Blutlaugensalz, wie erwartet werden könnte, sondern bei gleichzeitiger Einw. des Lichtes eine Ausscheidung von Berliner Blau nach der Formel:



Bei Lichtabschluß tritt eine Rk. nicht ein. Der Sauerstoff der Luft nimmt an der Rk. nicht Teil. Die Blausäure geht im Entstehungszustande bei Anwesenheit von SO₂ in Ameisensäure über, die sich durch den Geruch wahrnehmbar macht, während ein Geruch nach Blausäure nicht auftritt. (Chem.-Ztg. 25. 587—88. 10/7. Trautenau.) WOX.

J. Matuschek, *Vergleichende Versuche über die Intensität der Lichteinwirkung auf wässerige Lösungen von rotem und gelbem Blutlaugensalz bei gleichem Eisengehalte.* (Vgl. S. 171 u. 332). Vf. hat die relative Geschwindigkeit der Zers. genannter Lsgg. bei verschiedenen Konzentrationsgraden und in verschiedenen Zeiträumen untersucht und gefunden, dass wss. Lsgg. von rotem Blutlaugensalz unter gleichen Bedingungen

am Lichte unter Ausscheidung von $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$ sich schneller zersetzen, als die Lsgg. gleichen Eisengehaltes von gelbem Blutlaugensalz. Bei rotem Blutlaugensalz bildeten sich durch die Lichteinw. auch Spuren von Berliner Blau. Bei fortschreitender Konz. roter Blutlaugensalzlsgg. scheint die B. des Eisenhydroxyds abzunehmen, die B. des Berliner Blaus zuzunehmen. (Chem.-Ztg. 25. 601. 13/7. Trautenau.) WOX.

J. Matuschek, *Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf gelbes Blutlaugensalz.* SO_2 reagiert auf gelbes Blutlaugensalz unter B. von Berliner Blau, doch nur unter dem Einfluss des direkten Sonnenlichtes und bei Luftzutritt, während rotes Blutlaugensalz mit SO_2 sowohl beim Erwärmen als auch unter der Einw. des direkten Sonnenlichtes Berliner Blau bildet. (Chem.-Ztg. 25. 612. 17/7. Trautenau.)

HESSE.

V. Auger, *Über die Manganophosphate.* Zur Darst. einer dem HERRMANN'Schen Prod. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Pogg. Ann. 105. 289) ähnlichen Verbindung $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ verd. man die durch Erhitzen von 30 g Mangannitrat mit 100 g H_3PO_4 von 60° Bé. auf 210° gewonnene Lsg. auf 1000 ccm, setzt $\frac{1}{2}$ Vol. 95%ig. A. zu u. läßt die Fl. auf dem Wasserbade bei 60–70° stehen. Es scheiden sich chamoisfarbene, rautenförmige Blättchen der erwähnten Zus. ab, die allem Anschein nach ein Pyrophosphat vorstellen. Die Lsg. in H_2SO_4 ist violett gefärbt und wird beim Verdünnen rot. Die gleichfalls violette Lsg. in H_3PO_4 scheidet nach einigen Minuten unter gleichzeitiger Entfärbung der Fl. ein grauweißes, unl., wahrscheinlich mit dem CHRISTENSEN'Schen neutralen Phosphat $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (J. pr. Chem. [2] 28. 20) identisches Salz ab. Die wss. violette Lsg. wird durch Alkali- und Erdalkaliacetate gefällt. — Das *Manganimetaphosphat*, MnP_3O_9 , ist wasserfrei; es läßt sich bequem durch Mischen von 200 g P_2O_5 mit 100 g Mangandioxydhydrat, Erhitzen des Gemisches unter Rühren bis zum Festwerden und Schlämmen des Prod. rein darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 188. 94–96. [8/7.*])

DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Neue Behandlung des Niobits; Darstellung und Eigenschaften der Niobiumschmelze.* Zur Darst. der Niobsäure wurde fein pulverisierter Niobit amerikanischen Ursprungs (83,20% Niob- und Tantal säure, 7,58% Fe, 3,82% Mn und etwas SiO_2) mit Zuckerkohle gemischt 7–8 Minuten im elektrischen Ofen durch einen Strom von 1000 Amp. und 50 Volt erhitzt, wobei sich das gesamte Mn u. der größte Teil des Fe u. Si verflüchtigte, die Schmelze in reiner Flusssäure unter Zusatz von etwas HNO_3 gel. u. die filtrierte Lsg. mit $\text{KF} \cdot \text{HF}$ behandelt. Es scheidet sich hierbei ein Nd. von Kaliumfluotantalat u. -fluoxyniobat ab, der nach dem Verf. von MARIIGNAC getrennt wurde. Das durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigte Kaliumfluoxyniobat wird sodann in Niobsäure verwandelt.

Wird ein der Formel $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{Nb} + 5\text{CO}$ entsprechendes Gemisch von 82 Tln. Niobsäure und 18 Tln. Zuckerkohle im elektrischen Ofen 3 Minuten durch einen Strom von 600 Amp. u. 50 Volt erhitzt, so entsteht eine geschmolzene M. von metallischem Bruch, welche Glas und Quarz ritzt und erst oberhalb 1800°, also nicht im Sauerstoffgebläse, schm. Diese *Niobiumschmelze* enthielt eine geringe Menge (2,5–3,4%) Kohlenstoff chemisch gebunden, dagegen keinen freien Graphit. Sie wird durch SS. kaum, durch Wasserdampf selbst bei Rotglut nicht angegriffen, verbrennt leicht im O-Strom zu einer festen S. u. besitzt gleichzeitig sehr auffällige reduzierende Eigenschaften. Das Gesamtbild der Rkk. entfernt das Nb von den Metallen und nähert es dem Bor und Silicium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 20–25. [1/7.*])

DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

W. A. Bone und D. S. Jerdan, *Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Teil II.* Vff. haben früher (J. Chem. Soc. London 71. 41; C. 97. I. 24) gezeigt, daß Kohlenstoff und Wasserstoff sich bei 1200° vereinigen unter B. eines gesättigten KW-stoffes, und daß ein solcher ebenfalls entsteht, wenn ein elektrischer Lichtbogen in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Kohlenspitzen übergeht. Im letzteren Falle schreitet die B. so lange fort, bis zwischen dem gesättigten KW-stoff, dem zugleich entstehenden Acetylen, Wasserstoff u. Kohlenstoffdampf ein bestimmtes Gleichgewicht erreicht ist. Vff. haben nun die in beiden Fällen gebildeten gesättigten KW-stoffe isoliert und gefunden, daß bei der Einw. von H auf festen Kohlenstoff bei 1200° nur Methan entsteht, im Lichtbogen dagegen neben Methan auch Äthan sich bildet. Letztere beiden Verbb. werden gleichzeitig und in bestimmtem Verhältnis erzeugt, so lange, bis ein gewisser Gleichgewichtszustand erreicht ist. Und zwar ist der Gehalt des Gasgemisches an den verschiedenen KW-stoffen, wenn dieses Gleichgewicht eingetreten ist, folgender:

Wasserstoff	90—91%	Methan	1,25%
Acetylen	8—9 „	Äthan	0,25%

(Proceedings Chem. Soc. 17. 162—63. 3/7.) FAHRENHORST.

W. A. Bone und D. S. Jerdan, *Die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen. Vorläufige Mitteilung.* Vff. haben die Zers. von KW-stoffen bei ca. 1150°, und zwar zunächst die des Acetylens und Methans studiert und sehen sich durch die kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 596) über den gleichen Gegenstand veröffentlichte Arbeit von IPATIEW veranlaßt, ihre Resultate mitzuteilen. Da bei direkter Vereinigung von C und H bei 1200° nur Methan entsteht, scheint jeder KW-stoff bei dieser Temperatur schließlich unter B. von C, H und CH₄ zers. zu werden. Die Zers. der untersuchten Gase wurde in einem luftleeren glasierten Porzellanrohr ausgeführt, welches in seiner ganzen Länge auf ca. 1150° erhitzt wurde und mit einem Mantel versehen war, um die Ofengase abzuhalten.

Acetylen wird so schnell zers., daß nach einer Minute nur noch 10%, nach 5 Minuten nur noch Spuren vorhanden sind. In der ersten Zeit bilden sich beträchtliche Mengen Methan, welches später wieder, wenn auch nicht vollständig, in seine Elemente zerlegt wird. Weder Bzl., noch Äthylen werden gebildet, und nach dem Verschwinden des Acetylens besteht das Gasgemenge nur aus H und CH₄. Kohlenstoff scheidet sich in der ersten Zeit der Zers. infolge der schnellen Zerstörung des Acetylens als Lampenrufs, später in einer der Gaskohle ähnelnden Form aus. Die Zus. des aus Acetylen erhaltenen Gasgemenges nach verschiedenen Zeiten wird durch folgende Tabelle dargestellt:

Zeit:	1 Min.	5 Min.	15 Min.	1¼ Stde.	3 Stdn.
Acetylen	10%	Spur	Nichts	Nichts	Nichts
Methan	16 „	21,5%	16%	7,75%	3%
Wasserstoff	74 „	88,5 „	84 „	92,25 „	97 „

Methan zers. sich bei 1150° schneller, als man bisher annahm. Der Kohlenstoff scheidet sich an den Wänden des Rohrs in Form von „Gaskohle“ ab. In keinem Stadium der Zers. werden Acetylen, Äthylen oder andere ungesättigte KW-stoffe gebildet. Auch gesättigte KW-stoffe außer CH₄ konnten nicht entdeckt werden. Die Zers. des Methans wird durch folgende Tabelle dargestellt:

Zeit:	5 Min.	15 Min.	30 Min.
Methan.	37,5%	12,25%	6,6%
Wasserstoff	62,5 „	87,75 „	93,4 „

Vff. beabsichtigen, die Unterss. auf andere KW-stoffe und andere Temperaturen auszudehnen. (Proceedings Chem. Soc. 17. 164—66. 3/7.) FAHRENHORST.

T. E. Thorpe u. J. Holmes, *Über das Vorkommen von Paraffinen im Tabaksblatt*. Vff. haben in dem PAe.-Auszug amerikanischer Tabake zwei KW-stoffe entdeckt, und zwar *Henriakontan*, $C_{31}H_{64}$, F. 67,8—68,5° und *Heptakosan*, $C_{27}H_{56}$, F. 59,3—59,8°. Sie sind in ungefähr gleichen Mengen, und zwar zu ca. 1/100 vorhanden. Den F. der aus verschiedenen Tabaken gewonnenen Mischungen beider Paraffine fanden Vff. zu 63—65°. Sie glauben daher, daß die von KISSLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2432) aus Kentucky-Tabak extrahierte weiße Substanz vom F. 63°, welches er für Melissinsäuremelissylester hielt, und die von ihm im Tabaksrauch aufgefundenen Verb. vom F. 64,5° identisch sind mit der Mischung des Henriakontans und des Heptakosans. (Proceedings Chem. Soc. 17. 170—71. 3/7.)

FAHRENHORST.

G. S. Newth, *Eine Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Äthylen*. (J. Chem. Soc. London 79. 915—17. 3/7. — C. 1901. II. 177. London. Royal College of Science.)

FAHRENHORST.

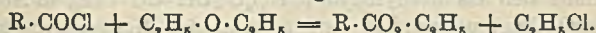
Paul Sabatier u. J. B. Senderens, *Wirkung verschiedener fein verteilter Metalle auf das Äthylen u. Acetylen*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 678—84. 5/7. — C. 97. I. 801; II. 257; 1900. I. 504; II. 465. 528.)

DÜSTERBEHN.

F. Garelli u. V. Bassani, *Kryoskopische Versuche mit Methylenjodid*. Vff. benutzten zu ihren Verss. ein durch Behandlung mit geschm. Alkali und durch Dest. gereinigtes *Methylenjodid*, F. 4°, D. 3,327; die Bestimmungen selbst wurden in gewöhnlicher Weise im BECKMANN'schen App. ausgeführt, doch verwandten Vff. wegen der Veränderlichkeit des Methylenjodids am Licht zweckmäßig Röhrchen aus rotem Glas. Gewisse Schwierigkeiten bot die Bestimmung des E. des Methylenjodids, da es äußerst langsam kristallisiert. Auf Grund der Verss. mit *Äthylenbromid*, *Benzol* und *Jod* nehmen Vff. als kryoskopische Konstante des Methylenjodids 140 an. Für *Schwefel* ergibt sich in Methylenjodid das Molekulargewicht zu S_8 , in Übereinstimmung mit den für S in Bzl.-, CS_2 - etc. Lsgg. gefundenen Zahlen, für *Zinnjodid*, *Arsenjodid*, *Quecksilberjodid* und *Antimontrijodid* zu SnJ_4 , AsJ_3 , HgJ_2 und SbJ_3 . Verss. mit Selen, Methylenchlorid und Methylenbromid ergaben keine positiven Resultate. (Gaz. chim. ital. 31. I. 407—16. 3/7. [8/2.] Ferrara. Chem. Univ.-Lab.)

ROTH.

E. Wedekind u. J. Haeussermann, *Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Äthyläther*. Bei einer Reihe von Verss., welche die direkte Abspaltung von HCl aus Säurechloriden bezweckten, haben die Vff. beobachtet, daß bei Anwendung von Ä. als Verdünnungsmittel letzterer mehr oder weniger an der Rk. teilnimmt, wenn die Umsetzung bei Ggw. von wasserfreiem $FeCl_3$ vorgenommen wird; es bildet sich der Äthylester der betreffenden S. nach folgendem Schema:



Auf diese Weise entstanden Phenyllessigsäureäthylester u. Isovaleriansäureäthylester in geringer Ausbeute, *Benzoesäureäthylester* dagegen zu fast 50% der Theorie. Auch in Ggw. von tertiären Basen liefern Säurechloride in äther. Lsg. Äthylester. Äther kann also in Ggw. von $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, sowie tertiären Aminen nicht als indifferentes Lösungsmittel gelten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2081—82. 6/7. [26/6.] Tübingen. Univ.-Lab.)

PRAGER.

J. Bonnefoi, *Verbindungen der Haloidsalze des Lithiums mit Ammoniak und den Aminen*. Es handelt sich um eine sehr ausführliche Zusammenstellung einer Reihe von Arbeiten, über die zum größten Teil bereits an anderer Stelle (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 771; 127. 367. 516; 129. 1257; 130. 1394; C. 97. I. 962; 98. II. 749. 970; 1900. I. 282; II. 16) referiert worden ist. Nachzutragen ist folgendes. — *Verbindung* $\text{LiCl} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$, weiße, sehr voluminöse M., molekulare Lösungswärme bei 11° $+9,242$ Cal., Bildungswärme $+13,820$ Cal.; molekulare Lösungswärme des *Dimethylamins* bei 20° $+14,635$ Cal. — *Verbindung* $\text{LiCl} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, weiße M., molekulare Lösungswärme bei $11,3^\circ$ $+7,603$ Cal., Bildungswärme $+13,774$ Cal. — *Verbindung* $\text{LiCl} \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, gleicht der Verb. des LiCl mit Dimethylamin, molekulare Lösungswärme bei 15° $+13,509$ Cal., Bildungswärme $+10,638$ Cal. — *Verbindung* $\text{LiCl} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, weiße, poröse M., molekulare Lösungswärme bei 15° $+16,350$ Cal., Bildungswärme $+10,887$ Cal. — Weiter liefert LiCl mit Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, Amylamin und Hexylamin je 3 Verb., und zwar mit 1,2 u. 3 Mol. Base, mit Anilin 2 Verb., eine solche mit 1 Mol. u. eine mit 2 Mol. Base.

Im Verlauf seiner Arbeit bestimmte Vf. folgende, bis jetzt noch nicht bekannte, physikalische Konstanten: Die Lösungswärme des gasförmigen Methylamins, Dimethylamins, *Propylamins* ($+13,029$ Cal.), *Isopropylamins* ($+13,38$ Cal.), *Butylamins* ($+13,45$ Cal.), *Isobutylamins* ($+13,66$ Cal.) und *Hexylamins* ($+13,85$ Cal.), ferner die spezifische Wärme des flüssigen Propylamins ($+46,21$ Cal.), Isopropylamins ($+54,2$ Cal.), Butylamins ($+46,325$ Cal.), Isobutylamins ($+53,92$ Cal.), und Hexylamins ($+63,63$ Cal.), die Verdampfungswärme des flüssigen Propylamins ($+6,879$ Cal.), Isopropylamins ($+6,72$ Cal.), Butylamins ($+8,20$ Cal.), Isobutylamins ($+7,66$ Cal.) u. Hexylamins ($+8,15$ Cal.) und die Lösungswärme des flüssigen Isopropylamins ($+6,66$ Cal.), Butylamins ($+5,25$ Cal.) und Hexylamins ($+5,70$ Cal.). (Ann. Chim. Phys. [7] 23. 317—78. Juli.) DÜSTERBEHN.

Louis Henry, *Wirkung der Säurechloride auf das Methanal*. Bezugnehmend auf die Abhandlung von DESCUDÉ (S. 269) erinnert Vf. an seine in den Bull. Acad. roy. Belgique 1900. 48. (C. 1900. I. 1122) erschienene Abhandlung: „Über einige Rkk. des Methanals“. Er hat die Einw. von Acetylchlorid auf Polyoxymethylen, bei der das *Methylenchloracetat*, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, entsteht, in Ggw. von ZnCl_2 wiederholt und den außerordentlich günstigen Einfluß dieser Substanz auf den Verlauf der Rk. bestätigt. Ebenso reagiert Benzoylchlorid, welches bei Abwesenheit von ZnCl_2 auf das Polyoxymethylen nicht wirkt, bei Ggw. desselben sehr lebhaft; das Reaktionsprod., das *Methylenchlorbenzoat*, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erstarrt im Kältegemisch leicht und siedet bei 200° unter Zers. in seine Komponenten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 96—98. [8/7.*]) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Untersuchungen über die Acetale*. (Ann. Chim. Phys. [7] 23. 378—416. Juli. — C. 1900. II. 1150. 1261; 1901. I. 611. 931. 1038. 1146.) DÜSTERBEHN.

H. Pauly und Hans von Berg, *Überführung von α, β -ungesättigten Ketonen in Diketone*. Wie PAULY u. LINK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 500; C. 1900. I. 660) gezeigt haben, läßt sich das Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, in Acetylisobutyryl, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, umwandeln, indem man das Mesityloxyddibromid mittels alkoh. Kali in Monobrommesityloxyd überführt, aus letzterem u. K-Acetat Acetoxy-mesityloxyd darstellt und dieses mit 10%iger Schwefelsäure verseift, wobei an Stelle des zu erwartenden Oxymesityloxyds das isomere Acetylisobutyryl entsteht. — Diese Reaktionsfolge wurde jetzt auf das nächst niedere Homologe des Mesityloxyds, das *Äthylidenaceton*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, übertragen. Die Darst. dieses Ketons (CLAISEN, LIEBIG's Ann. 306. 324; C. 99. II. 31) läßt sich verbessern, wenn man

folgendes beachtet. Das als Ausgangsmaterial dienende *Hydroacetylaceton*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (aus Aceton u. Acetaldehyd), verbindet sich mit CaCl_2 ; zum Trocknen der äther. Lsg. verwendet man daher zweckmäßig Na-Sulfat. Die Wasserabspaltung vollzieht sich besser als mit Essigsäureanhydrid, wenn man das Keton mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. — Das *Äthylidenacetondibromid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ist sehr unbeständig und liefs sich nicht rein erhalten. Mit alkoh. Kali lieferte es *Bromäthylidenacetone*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; fl.; $K_{P_{16}}$ 68°. — Dieses gab mit K-Acetat *Acetoxyäthylidenacetone*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; das Prod. war jedoch mit höher u. niedriger sdd. Substanzen verunreinigt, die seine Reindarst. erschwerten; es wurde deshalb direkt mit Schwefelsäure verseift u. das entstehende *Acetylpropionyl*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (v. PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1412) aus dem sich bildenden Gemisch mittels Bisulfit abgeschieden. — Das aus dem *Benzalacetone*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, in analoger Weise erhältliche Monobromderivat tauschte das Halogenatom nur unter gleichzeitiger tiefergreifender Veränderung des Moleküls gegen den Essigsäurerest aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2092—93. 6/7. [25/6.] Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) STELZNER.

F. Leteur, *Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetylaceton*. Beim Einleiten von H_2S in eine Lsg. von 20 g Acetylaceton in 100 ccm konz. HCl erhielt Vf. in 20 Stunden eine reichliche Menge eines krystallinischen Nd., der mit konz. HCl gewaschen, über H_2SO_4 und KOH getrocknet und darauf der Wasserdampfdest. unterworfen wurde. Der nicht flüchtige Anteil, ein *Dimeres des Pentandithion-2,4*, krystallisierte aus A. und Ä. in langen, triklinen Prismen von der Zus. $(\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_2)_2$, F. 162—163,5°, beginnt bereits vorher zu sublimieren, all. in h., wl. in k. A., l. in Methylalkohol, Ä., CCl_4 , unl. in W. 100 Teile absoluten A. lösen bei 20,5° 2,13 Teile, 100 Teile 95% ig., A. nur 1,62 Teile. — Der mit Wasserdämpfen flüchtige Anteil ist ein Gemisch mehrerer Körper, aus dem Vf. durch fraktionierte Krystallisation aus A. eine Verb. vom F. 103—109° isolieren konnte, über die er später näheres berichten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 48—49. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

Walther Dilthey, *Trockene Destillation fettsaurer Salze*. Die Dest. von *Calciumisovalerianat* ergab zunächst ein *Gasgemisch*, das hauptsächlich *Butylene*, vorwiegend *Isobutylene*, daneben deutlich nachweisbare Mengen *Propylene*, wenig *Äthylen*, ferner CO_2 , CO, H, CH_4 und C_2H_6 enthielt. In den flüssigen Rk.-Prodd. fanden sich hauptsächlich *Valeral*, *Methylisobutylketone*, ein *Keton* $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, vielleicht ein in der Isobutylgruppe methyliertes Methylisobutylketone, *Valeron*, ein mit Valeron isomeres *Keton* und schliesslich beträchtliche Mengen *höherer Ketone*, die wohl durch Einw. der Olefine auf die niedrigeren Ketone entstanden sind. Der oft als Begleiter des Valerals beobachtete ungesättigte Aldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, der von KOHN (Monatshefte f. Chemie 17. 126; C. 96. I. 992) als α -*Isopropyl*- β -*isobutylakrolein*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2](\text{CHO})$, erkannt worden, konnte nicht aufgefunden werden. Dagegen liefs sich in dem von WILLIAMSON (LIEBIG'S Ann. 81. 86) erhaltenen Destillationsprod. von Kaliumisovalerianat und Natriumacetat *Methylisobutylketone* nachweisen, obwohl dasselbe keineswegs ausschliesslich entsteht.

Experimentelles. Dest. von Calciumisovalerianat zur annähernd quantitativen Bestimmung der verschiedenen Prodd. 100 g KAHLBAUM'schen Calciumisovalerianats wurden mittels eines Metallbades aus einem starkwandigen Destillationskolben in mässigem Tempo destilliert, die Zers. der Salze begann bei ca. 400° und war etwa bei 600° zu Ende. Die flüssigen Prodd. wurden in einer BUNSEN'schen Waschflasche gesammelt, während die Gase nach Wachsung mit starker KOH 50 ccm in drei Röhren verteilte und auf 0° abgekühlte konz. H_2SO_4 ,

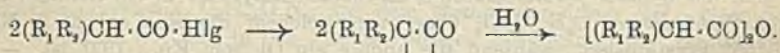
sodann 80 g Brom passierten und schliesslich nach Verdrängung der Luft in einem Gasometer aufgefangen wurden. Zur Analyse der Gase wurde das CO mit alkal. Kupferoxydulsalzlsg., der H durch Überleiten über erhitztes Palladium, CH_4 und C_2H_6 durch Explosion mit O u. Luft bestimmt. Das Gasgemisch enthielt — allerdings ändert sich seine Zus. mit den Destillationsbedingungen — 23% CO , 23,4% H , 32,97% CH_4 und 20,61% C_2H_6 . Von den Olefinbromiden wurden zunächst durch fraktionierte Dest. im Vakuum zwei isomere Tribrombutane, $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_3$, Kp_{18} . 101—102° und Kp_{18} . 118—120°, isoliert, die sich in ein Tetrabromid nicht überführen liessen. Die Bromide, Kp . 137—153°, Kp_{18} . 40—51°, wurden mittels alkoholischem Kali zunächst in Monobromüre übergeführt, diese weiter als *Jodallylendijodid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CJ}:\text{CJ}_2$, aus Äther gelbe, im braunen Exsikkator sich monatelang unverändert haltende Masse, und als *Bromisocrotyl*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHBr}$, identifiziert. In der Fraktion, Kp . 140—142°, der Dibromide war danach neben *Propylenbromid* hauptsächlich *Isobutylenbromid*, in der Fraktion 142—154° neben wenig *Pseudo-butylen-* ebenfalls hauptsächlich *Isobutylen-dibromid* vorhanden. Die Olefinmonobromüre, Kp_{18} . 84—96°, ergaben ein Gemisch von *Tetrabrompseudobutan*, $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{OBr}_2\cdot\text{CH}_3$, F . 237°, und *Tetrabromisobutan*, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{OBr}_2$. Letzteres, aus KAHLBAUM'schem Isobutylen-dibromid dargestellt, schm. bei 217°. Aus dem trockenen Ketonaldehydgemisch wurden durch fraktionierte Dest., Kp . 60—165°, und durch Behandlung mit Semicarbazid die *Semicarbazone* von *Methylisobutyketon*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON}_3$, F . 128—129°, u. von einem wohl in der Isobutylgruppe methylierten *Keton*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F . 123°, sowie ferner zwei isomere *Semicarbazone* des *Valerons*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, F . 106—107°, resp. 108—109°, weisse Nadeln, unl. in k. W., isoliert, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ä. unterschieden. In der Ketonfraktion, Kp . 170—180°, fand sich auch noch *Valeron* in Form seines *Semicarbazons*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, F . 108—109°.

Zur Vergleichung hat Vf. noch einige Ketonsemicarbazone dargestellt, die bei den niederen Ketonen einfach durch Schütteln des Ketons mit durch Soda neutralisiertem Semicarbazid in wss. Lsg. erhalten wurden. — *Methyläthylketonsemicarbazon* (vergl. SCHOLTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 611; C. 96. I. 917), aus Lg.-Bzl. schöne, oft zentimeterlange, farblose Nadeln, F . 135—136°. — *Diäthylketonsemicarbazon*, aus Bzl. farblose, feine Nadeln, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_3$, bei 139° zu einem klaren Glase schm. — *Dipropylketonsemicarbazon*, aus Bzl. feine verfilzte Nadelchen, F . 133°, l. in h. W. — *Äthylisobutyketonsemicarbazon*, aus A. auf Zusatz von W. farblose, glänzende Blättchen, F . 143°, wl. in k. W. — *Methylisobutyketonsemicarbazon*. Das betreffende Keton wurde im Gegensatz zu den bisher benutzten Ketonen vom Vf. selbst dargestellt, einmal durch Spaltung des *Isopropylacetessigesters* mit Barythydrat und W., ferner durch Dest. von 135 g eines innigen Gemisches gleicher Mol. *Kaliumisovalerianat* + *Natriumacetat*. In letzterem Falle erhielt Vf. bei etwa 5-stündiger Dest. bei 250—550° 20 g Ketongemisch, 11 g Butylene, 1 g Isopropylalkohol, 4 g Dibromide, Kp . 128—141°, u. ca. 12 l Gas, bestehend aus 27,4% CO , 34,6% H u. 37,8% CH_4 . Das Destillat des Ketongemisches enthielt hauptsächlich *Methylisobutyketon*, Kp . 114—116°, dessen *Semicarbazon* aus Ä. in anscheinend tetragonalen Prismen, F . 129—130°, krystallisiert.

Über α -Isopropyl- β -isobutylakrolein, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Zur Erkennung dieses aus Valeraldol durch Wasserabspaltung entstehenden Aldehyds kann seine Oxydation in folgender Weise vorgenommen werden: 10 g des Aldehyds wurden mit einem pulverisierten Gemisch von 20 g Ätzkali und 20 g Kalk kurze Zeit am Rückflusskühler auf 190° erhitzt, nach dem Erkalten in W. gegossen, mit Ä. gewaschen, mit HCl angesäuert und ausgeäthert. Die erhaltene S. erwies sich identisch mit der auch von KOHN (l. c.) bei der Oxydation des Aldehyds erhaltenen α -Isopropyl- β -isobutylakrylsäure, Kp_{11} . 135°. Von *Isobuttersäure* und *Isovaleriansäure* waren nur

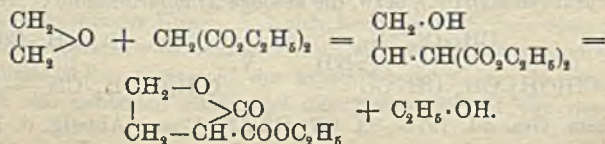
Spuren entstanden. — Ein krystallinisches *Semicarbazon* des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ liefs sich nicht erhalten, dagegen gewann Vf. durch Behandlung von 1 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. mit Na_2CO_3 -Lsg. neutralisiertem Amidoguanidinchlorhydrat, Durchschütteln des in Ä. gel. Rk.-Prod. mit einer k. gesättigten Pikrinsäurelsg. nach dem Verdunsten des Ä. ein Produkt der Zus. $C_{17}H_{25}O_7N_7$, aus A. kleine gelbe Nadelchen, die durch SS. beim Erwärmen gespalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2115—25. 6/7. [9/6]. Chicago. Chem. Univ.-Lab.)
ROTH.

Edgar Wedekind, *Über die Gewinnung von Säureanhydriden mit Hilfe von tertiären Aminen*. Bei der B. von Säureanhydriden aus den entsprechenden Säurechloriden unter Mitwirkung von tertiären Aminen hat man bisher die intermediäre Entstehung von Additionsprodd. zwischen Chlorid und tertiärer Base angenommen. Solche quaternären Ammoniumverbb. sind aber bisher nicht isoliert worden, und der Vf. hat sich überzeugt, dafs starke Säurehalogenide mit starken tertiären Aminen zwar lebhaft reagieren, hierbei jedoch einfach die halogenwasserstoffsauren Salze der Amine gebildet werden. Der Verlauf der Rk. zwischen Säurehalogenid und Tertiärbasen unter Mitwirkung von W. wird vom Vf. so erklärt, dafs zunächst ein Teil des Halogenids in die entsprechende S., bzw. deren Aminsalz verwandelt wird, worauf Umsetzung mit unverändertem Haloid im Sinne der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Rk. erfolgt. Man kann andererseits auch annehmen, dafs zuweilen — namentlich in konz. Lsgg. — die Anhydridbildung erst nach erfolgter Halogenwasserstoffentziehung auf Zugabe von W. erfolge entsprechend dem Schema:



Der Vf. erhielt *Isobuttersäureanhydrid*, $C_8H_{16}O_3$, durch Rk. zwischen Isobutyrylchlorid und Pyridin in Ä. und späteren Zusatz von schwefelsäurehaltigem W. — *Isovaleriansäureanhydrid*, $C_{10}H_{20}O_3$, wurde aus Isovalerylchlorid und Tripropylamin in feucht-ätherischer Lsg. dargestellt. — *α -Brompropionsäureanhydrid*, $(CH_3 \cdot CHBr \cdot CO)_2O$, (aus α -Brompropionsäurebromid u. Pyridin in Ä.) zeigte den $K_{P_{10}}$. 113—124°. — *Zimmtsäureanhydrid*, $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO)_2O$, entsteht durch Digestion von Zimmtsäurechlorid mit Pyridin und Behandeln der entstehenden festen Masse mit W. — Bei der Einw. von Phenylacetylchlorid auf tertiäre Basen wurde neben *Phenyllessigsäureanhydrid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$, u. anderen Verb. *Diphenylacetone*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CO$, erhalten, dessen *Semicarbazon*, $C_{16}H_{17}ON_3$, aus absol. A. in Spielsen vom F. 145 bis 146° krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2070—77. 6/7. [18/6.] Tübingen. Univ.-Lab.)
PRAGER.

Wilhelm Traube u. Erich Lehmann, *Über das Verhalten der Alkylenoxyde zu Malonester und Acetessigester*. Wie die Vff. bereits kurz (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 720; C. 99. I. 920) mitgeteilt haben, vereinigt sich Äthylenoxyd mit Na-Malonester zum β -Oxyäthylmalonester, welcher alsbald unter Abspaltung von A. in den *Carbo-butyrolaktoncarbonsäureäthylester* (FITTING, ROEDER, LIEBIG's Ann. 227. 19) übergeht:



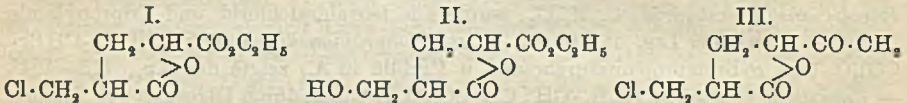
Die Rk. wird am besten wie folgt ausgeführt: Eine Lsg. von 10 g Na in A. wird mit 72 g Malonester vermischt, abgekühlt, bis sich das Na-Salz vollständig abgeschieden hat, u. nun mit einer alkoh. Lsg. von 20 g Äthylenoxyd langsam vermischt; läfst man durch Kühlen die Temperatur nicht über 40—50° steigen, so fällt nach

einiger Zeit das Na-Salz, $C_7H_9O_4Na$, in Blättchen aus. Dasselbe liefert beim Zerlegen mit verd. Schwefelsäure den freien Ester als farb- und geruchloses Öl vom Kp_{26} . 175°. — Mit viel alkoh. Ammoniak erstarrt der Ester zum *Oxäthylmalonsäurediamid*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$; Nadeln. — Ag-Salz der Oxäthylmalonsäure, $C_6H_8O_6Ag_2$. Krystalle aus W. — Analog dem Äthylenoxyd reagiert auch das *Epi-*

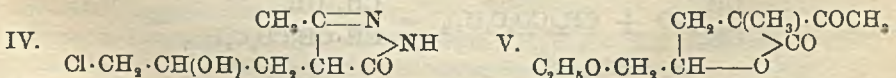
chlorhydrin, $Cl \cdot CH_2 \cdot \overset{O}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}} \cdot CH_2$, mit Methylenverbb. (vgl. HALLER, Bull. Soc. Chim.

Paris [3] 21. 564); mit Na-Malonester vereinigt es sich zum Na-Salz des δ -Chlor- γ -valerolakton- α -carbonsäureäthylesters, $C_9H_{10}O_4ClNa$; Blättchen aus A.; F. 172° unter Zers.; liefert mit verd. Schwefelsäure den freien Ester (I.) als schwach riechendes Liquidum vom Kp_{12} . 180—182° und D^{15} . 1,274. — Von alkoh. Ammoniak wird der Ester in γ -Chlor- β -oxypropylmalonsäurediamid, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ (F. 117—118°), von Hydrazinhydrat in γ -Chlor- β -oxypropylmalonsäureäthylesterhydrazid, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)(CO \cdot NH \cdot NH_2)$ (Nadeln aus A.; F. 129°), übergeführt. — Zur Umwandlung in den δ -Oxy- γ -valerolakton- α -carbonsäureäthylester (II.)

wurde der Ester I. zwei Stunden mit 3 Mol.-Gew. alkoh. Natronlauge + W. gekocht, die Lsg. dann eingedampft, der Rückstand einige Minuten mit alkoh. Salzsäure erwärmt, vom NaCl abfiltriert, das Filtrat mit HCl gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Zähflüssiger Sirup; zers. sich im Vakuum bei ca. 200°; liefert mit alkoh. Ammoniak β - γ -Dioxypropylmalonsäurediamid, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$, Krystalle (aus A. + W.) vom F. 140,5°. — Durch Einleiten von Chlor geht der δ -Chlor- γ -valerolakton- α -carbonsäureäthylester in ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen $C_8H_{10}O_4Cl_2$ über, von welchem die eine aus A. in Nadeln vom F. 55° krystallisiert, während die andere ein Öl vom Kp_{12} . 193° ist. — Mit Brom entsteht analog die Verbindung $C_8H_{10}O_4ClBr$; Öl; Kp_{12} . 180°. — α -Acetyl- δ -chlor- γ -valerolakton (III.), aus Na-Acetessigester u. Epichlorhydrin; Öl; Kp_{12} . 163°. —



Giebt mit Hydrazinhydrat 4- γ -Chlor- β -oxypropyl-3-methyl-5-pyrazolon (II.); Nadelchen aus A.; F. 150,5°. — Durch Erwärmen mit wss. K-Carbonatlg. geht das Acetylchlorvalerolakton unter Entw. von CO_2 in γ - δ -Dioxybutylmethylketon, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, über; dicker Sirup; Kp_{30} . 189—190°; mischbar mit W., A.; zwl. in Ä. — Liefert bei einstündigem Erhitzen mit Phenylcyanat auf 100° die Verbindung $C_{20}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; Nadelchen aus A.; F. 136°. — Von Na-Amalgam + W. wird das Keton zum 1,2,5-Hexantriol, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, reduziert; dicker, süßschmeckender Sirup; Kp_{12} . 178°; mischbar mit W. — Die Einw. des Epichlorhydrins auf Na-Methyl- und Na-Äthylacetessigester führt zu halogenfreien Prodd. (Öle von dem Kp_{26} . 202°, bzw. 210°), deren Zus. nur annähernd auf ein α -Methyl- α -acetyl- δ -äthoxyvalerolakton (V.), bzw. die analoge Äthylverbindung $C_{11}H_{18}O_4$ stimmte.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1971—83. 6/7. [12/6.*] Chem. Abteilg. d. Pharmakolog. Inst. Berlin.) STELZNER.

Edgar Wedekind, Über das Verhalten von tertiären Basen gegen Brommalonsäureester. Während Halogenessigester mit tertiären Aminen unter B. quaterner Ammoniumverbb. von der Formel (R): $N(CH_2 \cdot CO_2R)Hlg$ reagiert, entsteht aus Brom-

malonsäuremethylester unter Einw. von Benzylpiperidin *Äthylentetracarbonsäuremethylester*, $(\text{CH}_2\text{O}_2\text{C})_2\text{C} : \text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$. Dieser Ester krystallisiert im monoklinen System; er ist nicht isomorph mit dem entsprechenden *Äthylester*, welcher triklin krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2077—81. 6/7. [18/6.] Tübingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

T. Purdie u. J. C. Irvine, *Optisch-aktive Dimethoxybernsteinsäure und ihre Derivate*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 191.) *α*-Dimethoxybernsteinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$, wird am besten aus ihren Estern durch Bariumhydroxyd erhalten. Prismen aus W., Platten aus Aceton, F. 151° , unscharf, ll. in W., A., Aceton, zl. in Ä., wl. in Bzl. Neutrales NH_4 -Salz, Nadeln, saures NH_4 -Salz, Prismen; das neutrale K-Salz ist sl. und krystallisiert schlecht, das saure Salz bildet Nadeln. Ag-Salz ist sl. in W., die Lsg. zers. sich beim Abdampfen. Mg-Salz bleibt beim Abdampfen als Gummi zurück, der zu glasartiger Masse erstarrt. Neutrales Na-Salz sl. in W., $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in wss. Lsg. von verschiedener Konzentration $+52,68$ — $54,00^\circ$. Saures Na-Salz, Prismen. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +57,03$ — $58,50^\circ$ in wss. Lsg. Ba-Salz, kurze Prismen mit 5 Mol. Krystallwasser, welches es bei 168° verliert, wl. in W. Löslichkeit: 1,38 g wasserfreies Salz in 100 ccm W. bei 20° . $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +27,22^\circ$. Ca-Salz, Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 160° verlieren. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +42,38$ bis $46,37^\circ$ in wss. Lsg. von verschiedener Konzentration. Zn-Salz, Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 160° entweichen. Löslichkeit in W. ca. $4,4\%$ des wasserfreien Salzes bei 20° . $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5,95^\circ$ bis $+36,62^\circ$ in wss. Lsg. von verschiedener Konzentration. Die Drehung der Salze nimmt mit der Verdünnung zu. *α*-Dimethoxybernsteinsäureamid, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, aus dem Methylester durch NH_3 , Nadeln, zl. in h. W., wl. in k. W., unl. in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Sublimiert beim Erhitzen im Vakuum. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +94,44^\circ$ in wss. Lsg. Versuche, das Anhydrid der Säure darzustellen, blieben ohne Erfolg. (J. Chem. Soc. London 79. 957—71. 3/7. University of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonhard.)

FÄHRENHORST.

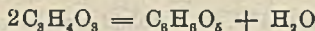
T. Purdie u. W. Barbour, *Der Einfluss von Lösungsmitteln auf die optische Drehung von Dimethoxybernsteinsäure- und Weinsäureestern*. (J. Chem. Soc. London 79. 971—82. 3/7. University of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonhard. — C. 1901. II. 191.)

FÄHRENHORST.

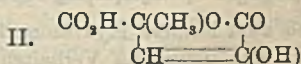
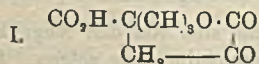
B. H. Pickard u. A. Neville, *Bemerkung über Pyromucylhydroxamsäure*. (J. Chem. Soc. London 79. 847—48. 3/7. Blackburn. Municipal Technical School. — C. 1901. II. 30.)

FÄHRENHORST.

Ludwig Wolff, *Über ein neues Kondensationsprodukt der Brenztraubensäure*. (Im experimentellen Teil mitbearbeitet von Willy Herold.) Brenztraubensäure zers. sich spontan bei gewöhnlicher Temperatur (LIEBIG's Ann. 305. 154; C. 99. I. 971) nach der Gleichung:



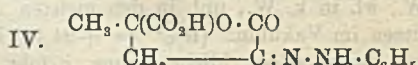
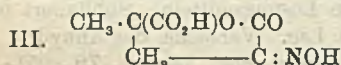
und liefert eine zweibasische S., die zwar den F. der Brenzweinsäure, aber nicht ihre Zus. hat. Bei eingehender Unters. hat sich herausgestellt, dafs diese S. eine Laktonsäure, *α*-Ketovalerolakton-*γ*-carbonsäure, ist; sie gehört den tautomeren Substanzen an, und wahrscheinlich entspricht die krystallisierte S. der Formel I. (Ketoform), während sich die neutralen Salze und das Benzoylderivat von der Enolform (II.) ableiten.



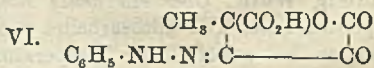
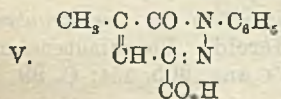
Bezüglich der aus parabrenztraubensaurem Blei, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{Pb}$, darstellbaren sirupförmigen *Parabrenztraubensäure*, welche die gleiche Zus. besitzt wie die Ketovalerov. 2.

laktonecarbonsäure, neigt der Vf. jetzt der Ansicht zu, daß sich an ihrem Aufbau nicht zwei, sondern drei oder wahrscheinlich vier Moleküle Brenztraubensäure beteiligen.

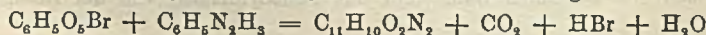
α-Ketovalerolaktone-γ-carbonsäure (I.). Frisch (unter 14 mm Druck) destillierte Brenztraubensäure hinterläßt beim Abdunsten im Vakuum über Kalk keinen Rückstand, wohl aber, wenn sie, wie die käufliche S., längere Zeit aufbewahrt worden ist; die Kondensation ist bei der Dest. im Vakuum oder unter Atmosphärendruck nicht beträchtlich, sie läßt sich aber durch Zusatz einiger Tropfen konz. H₂SO₄ oder durch Einleiten von HCl-Gas in die auf 60° erwärmte S. beschleunigen. Der im Vakuum über Kalk von Brenztraubensäure befreite Rückstand erstarrt krystallinisch, die von der Mutterlauge befreite Krystallmasse wird aus Ä. und Bzl. umkrystallisiert; weiße Tafeln oder Säulen, F. 116—117°, verkohlt beim Destillieren. Die Verb. ist etwas hygroskopisch, ll. in W., A. und Ä., wl. in Chlf., Bzl. und Lg.; die wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlsg. Giebt mit FeCl₃ Rotfärbung. Geht in w. alkal. Lsg. leicht in Brenztraubensäure über, weshalb es nicht gelang, reine Salze darzustellen, und liefert mit NaOH *Methyldihydrotrimesinsäure*; verhält sich beim Titrieren (Phenolphthalein) wie eine zweibasische S., doch findet Aufspaltung des Laktoneinges dabei nicht statt. — *Monobenzoylverbindung*, C₆H₅O₂·CO·C₆H₅. B. aus der Laktone Säure und Benzoylchlorid bei Ggw. von Sodalsg.; Nadeln (aus Ä. + Lg.), F. 114°, rasch erhitzt 118°. Einbasische S., welche keine FeCl₃-Rk. giebt. — *Isonitrosovalerolaktonecarbonsäure* (III.). B. aus 3 Tln. Ketovalerolaktonecarbonsäure und 2 Tln. Hydroxylaminchlorhydrat in konz. wss. Lsg.; glänzende Prismen (aus h. W.), 1 Mol. H₂O enthält, F. 118—120°; giebt ebenfalls keine FeCl₃-Rk. — *Phenylhydrazon der Ketovalerolaktonecarbonsäure* (IV.). Gelbe Nadeln (aus sd. W.)



oder (aus w. A.) Prismen, welche $\frac{1}{2}$ Mol. A. enthalten, F. (rasch erhitzt) 197—198°. Einbasische S., die sich beim Aufkochen der Lsg. in NaOH zu der ziemlich beständigen *γ-Hydroxysäure*, hellgelbe Nadeln (aus heißem W.), Zersetzungspunkt 165°, aufspalten läßt. Diese ist nicht in die Laktone Säure zurückzuverwandeln; beim Schmelzen oder Kochen mit verd. HCl bildet sich unter Austritt zweier Moleküle H₂O die einbasische *1-Phenyl-5-methylpyridazon-3-carbonsäure* (V.), weiße Kryställchen (aus sd. W.), F. 213—214°, die bei erhöhter Temperatur (220—240°) in CO₂ und das *1-Phenyl-5-methylpyridazon*, Prismen (aus h. verd. A.), F. 89—90°, zerfällt. — *β-Phenylhydrazon der Diketovalerolaktonecarbonsäure* (VI.). B. aus Ketovalerolaktonecarbonsäure und Diazobenzolchlorid; ziegelrote Nadeln (aus Eg.), F. 188° (Zers.).



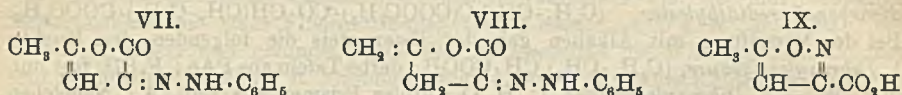
Brom führt bei Ausschluß von W. die Ketolaktonecarbonsäure in ihr Monobromsubstitutionsprod. über; bei Ggw. von W. werden 4 At. Br verbraucht, wobei wahrscheinlich eine leicht zers. disubstituierte S. entsteht. Das Monobromderivat, die *β-Brom-α-ketovalerolaktonecarbonsäure*, weiße, breite Prismen (aus Ä. + Chlf.), welche bei 149° in die Höhe gehen, ist eine zweibasische S., die sich in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylhydrazinchlorhydrat nach der Gleichung:



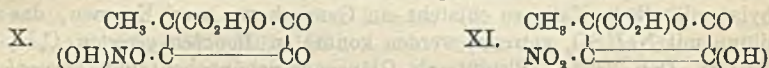
umsetzt und zwei isomere Hydrazone liefert, welche sich von den Angelikalaktone ableiten und mit diesen im Verhalten große Übereinstimmung zeigen. Das zuerst krystallisierende *Phenylhydrazon des α-Ketoangelikalaktone* (VII.), gelbrote Nadeln (aus lauw. A.), F. 128—129°, geht beim Schmelzen, sowie beim anhaltenden Erhitzen

der alkoh. Lsg. in das isomere *Lakton* (VIII.), hellgelbe Nadeln (aus sd. A.), F. 177°, über, u. beide werden durch Alkalien in die *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure*, F. (wasserfrei) gegen 134°, umgewandelt.

Analog dem Phenylhydrazin wirkt Hydroxylaminchlorhydrat auf die gebromte S. ein; es entsteht aber nicht das Isonitrosoangelikalakton, sondern dessen Zeretzungsprod., die *Methylisoxazolcarbonsäure* (IX.), weiße Prismen oder gestreifte Tafeln (aus sd. W.), F. 173—174° (Zers.).



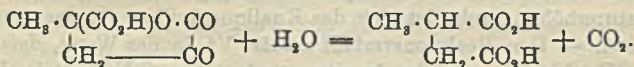
Trägt man *Ketovalerolaktoncarbonsäure* in kleinen Portionen in abgekühlte absol. HNO_3 ein, so erhält man neben Oxalsäure die zweibasische *Nitrokeiovalerolaktoncarbonsäure* (X. oder XI.), zu Büscheln vereinigte Nadelchen oder Krusten (aus absol. Ä. + wasserfreiem Bzl.), F. 152° (Gasentw., Bräunung); die wss. Lsg. zeigt schwach gelbgrüne Farbe, die sich auf Zusatz von FeCl_3 nicht wesentlich ändert.



Besonders charakteristisch für die S. ist ihr in k. wss. Lsg. leicht erfolgender Zerfall in Oxalsäure und eine krystallinische S. Vf. beabsichtigt, die Nitrosäure eingehend zu untersuchen. (LIEBIG's Ann. 317. 1—22. 29/6. [11/5.] Jena. Chem. Lab. der Univ.)

HELLE.

Ludwig Wolff, *Über die Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure*. Vf. hat die Angaben von VOELCKEL (LIEBIG's Ann. 89. 72) u. BÖTTINGER (LIEBIG's Ann. 172. 258; 188. 303) nachgeprüft, nach denen aus der sogen. sirupförmigen Brenztraubensäure (VOELCKEL) beim Erhitzen über 200°, sowie aus Brenztraubensäure (BÖTTINGER) bei der Dest. oder bei anhaltendem Erhitzen Brenzweinsäure entstehen sollte; es ergab sich, daßs nur in letzterem Falle eine sehr geringe Menge dieser S. erhalten wird, so daßs man nicht ohne weiteres von einer Brenzweinsäurebildung bei der Dest. der Brenztraubensäure sprechen kann. Dagegen ist die Angabe CLERMONT's (Bull. Soc. Chim. Paris 1873. 104) zutreffend, daßs Brenztraubensäure beim Erhitzen mit konz. HCl in Brenzweinsäure übergehe. In noch besserer Ausbeute bildet sich genannte S., wenn *Ketovalerolaktoncarbonsäure* mit konz. HCl auf 120°, in geringer Menge dagegen, wenn sie mit H_2O auf 120° erhitzt wird. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, daßs die Ketolaktensäure das Zwischenprod. beim Übergange der Brenztrauben- in Brenzweinsäure ist, und daßs letztere sich aus dieser in folgender Weise bildet:



Zur Erklärung der B. der Brenzweinsäure aus Weinsäure fehlt noch die experimentelle Unterlage; vielleicht ist auch hier die *Ketovalerolaktoncarbonsäure* das vermittelnde Glied. (LIEBIG's Ann. 317. 22—26. 29/6. [11/5.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.)

HELLE.

Fr. Fichter und Heinrich Schiess, *Über benzylierte Acetondicarbonsäureester*. Als α, α' -*Dibenzylacetondicarbonsäureester*, $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_5$, beschrieben von PECHMANN u. DÜNSCHMANN (LIEBIG's Ann. 261. 185) ein Prod., das sie aus verd. A. als Brei feiner Nadelchen erhielten, welche bei 92° schm. und keine FeCl_3 -Rk. gaben. — Die Vf. haben bei der Umsetzung von Na-Acetondicarbonester mit Benzylchlorid teilweise andere Resultate gewonnen als genannte Autoren; als sie *Acetondicarbonsäurediäthyl-*

ester, $\text{CO}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, (Schwach riechendes Öl, Kp_{10-12} , 135—137°) zweimal mit je 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Na-Äthylat bis zu neutraler Rk. kochten, bildete sich ein Öl, aus welchem sich in der Kälte sehr kleine Mengen glänzender Nadelchen vom konstanten F. 82° ausschieden. Diese Kryställchen erwiesen sich durch die Analyse, die Prodd. der Spaltung und Verseifung, sowie durch den Umstand, daß die Ausbeute auf 25% der Theorie stieg, als der Acetondicarbonsäureester dreimal mit je 1 Mol.-Gew. Na-Äthylat und Benzylchlorid behandelt wurde, als *Tribenzylacetondicarbonsäurediäthylester*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Bei der Verseifung mit Alkalien gab der Ester stets die folgenden drei Prodd.: 1. *Dibenzylessigsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$; derbe Tafeln aus PAe.; F. 87°; fast unl. in k. W. — 2. *Dibenzylessigester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$; grofse Prismen aus verd. A.; Nadelchen aus Ä.-PAe.; F. 88—89°; wurde von Baryhydrat zu dibenzylessigsaurem Barium, $(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, verseift. — 3. *Benzylmalonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$; Nadeln aus Chlf.-PAe.; F. 120°; ll. in k. W. — Ba-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; Krusten feiner Nadelchen; zwl. in W. — Kocht man die ölig bleibenden Anteile des Rk.-Prod. aus Acetondicarbonsäureester mit nur je 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Na-Äthylat mit alkoh. Kali, so entsteht ein Gemisch von zwei Ketonen, das durch Behandlung mit NaHSO_3 getrennt werden konnte in *Monobenzylacetone*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, (Kp. 236° — Bisulfitverb. Glänzende Schüppchen) und *Dibenzylacetone*, $\text{CO}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, (Krystallm.; F. 8—10°; Kp. 352°; reagiert nicht mit Bisulfit. — Oxim. Glänzende, flache Nadeln; F. 92°). — Neben der Dibenzylverb. ist in dem obigen Rk.-Prod. also auch *Monobenzylacetondicarbonsäureester* vorhanden. — Läft man nur je 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Na-Äthylat auf Acetondicarbonsäureester einwirken, so bleibt ein Teil des Esters unverändert, und im Prod. findet sich ein Gemisch der Mono- und Dibenzylverb., denn die Spaltung mit alkoh. Kali ergab, neben *Hydroximmtsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, Mono- und Dibenzylacetone. — Durch Reduktion des Estergemisches mit Al-Amalgam, Verseifen und Fällen mit Cu-Acetat liefs sich eine Lsg. gewinnen, die nach dem Ausfällen des Cu durch H_2S α -Benzyl- β -oxyglutarsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ergab. Undeutliche, zu Krusten verwachsene Kryställchen aus Ä.-PAe.; F. (bei raschem Erhitzen) 126—128°; ll. in W.; unl. in Chlf. — Ba-Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Krusten glänzender Nadelchen; zll. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1996—2001. 6/7. [14/6]. Univ.-Lab. Basel.)

STELZNER.

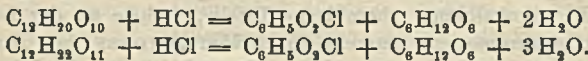
Francesco Angelico, *Über die Bereitung der Fulminate*. Besser, als nach der alten Methode durch Einw. von A. auf eine Lsg. von Hg in HNO_3 , gelingt die Darst. von *Knallquecksilber*, vielleicht auch technisch, in der Weise, daß man zu einer Lsg. von Hg in überschüssiger verd. HNO_3 eine konz. wss. Lsg. von *Malonsäure* fügt und event. noch einige Tropfen NaNO_2 giebt. Unter starker CO_2 -Entw. und Temperaturerhöhung scheidet sich das Knallquecksilber ab, das man aus sd. W. umkrystallisiert. — Den Reaktionsverlauf erklärt Vf. in der Weise, daß sich aus der Malonsäure, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, zunächst Isonitrosomalonsäure, $\text{C}(\text{NOH})(\text{COOH})_2$, u. daraus Isonitromalonsäure, $\text{C}(\text{NOOH})(\text{COOH})_2$, bildet; diese geht unter CO_2 -Entw. in Isonitroessigsäure, $\text{CH}(\text{NOOH})\text{COOH}$, und schließl. in Isonitromethan, $\text{CH}_2 : \text{NOOH}$, über. Letzteres giebt nach NEF Knallsäure, die danach als das Oxim des Kohlenoxyds, $\text{C} : \text{NOH}$, erscheint. — Verss., in gleicher Weise aus *Cyanessigsäure* Knallquecksilber darzustellen, verliefen nicht in der gewünschten Weise. Es entstand ein *Salz*, unl. in W. und HNO_3 , das 4,35% C, 0,66% H, 6,20% N und 73,70% Hg enthält und näher untersucht werden soll. Bei Behandlung mit H_2S hinterbleibt neben HgS ein weißer, krystallinischer *Rückstand*, F. gegen 95°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 476—78. Palermo. Chem. pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH.

H. HÉRISSEY, *Einfluss des Natriumfluorids auf die durch die Seminase bewirkte Saccharifikation der in dem Horneiweiß der Leguminosensamen enthaltenen Kohlehydrate*. Früheren Unterss. von BOURQUELOT und HÉRISSEY (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 42. 340; C. 1900. I. 557. 727) zufolge besitzt die in einer Reihe von Leguminosensamen mit Horneiweiß enthaltene *Seminase* die Fähigkeit, die Kohlehydrate des Sameneiweißes in reduzierende Zucker, Mannose u. Galaktose, zu spalten. Vf. hat fein gemahlene Samen des Johannisbrotbaumes und des amerikanischen Bohnenbaumes mit einer Fluornatriumlsg. (500 g Samen, 4000 g W., 60 g NaF) bei 33—35° digeriert und gefunden, daß das *Fluornatrium* die Wirkung der *Seminase* sehr begünstigt. Kalium- u. Ammoniumfluorid, sowie das saure Kalium- u. Natriumfluorid stehen in dieser Beziehung hinter dem neutralen NaF zurück. Dieser günstige Einfluss des NaF eröffnet einen bequemen Weg zur *Gewinnung von Mannose*, die man ohne Schwierigkeiten aus der Fl. als Mannosehydraton isolieren kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 49—52. [17.*]) DÜSTERBEHN.

Henry J. H. Fenton, *Mitteilung über die Zucker aus Cellulose*. Vf. hat früher (FENTON u. GOSTLING, J. Chem. Soc. London 73. 554; 75. 423; 79. 361. 807; C. 98. II. 181. 421; 99. I. 877. 1162; 1901. I. 679. 775; II. 123) gezeigt, daß bei Einw. von HBr oder HCl auf verschiedene Formen der Cellulose beträchtliche Mengen von Brom-, resp. Chlormethylfurfural entstehen, und daß die B. des Bromderivats auf die Ggw. eines Keto-hexosekerns schließen läßt. Es wurde daraus die Anwesenheit eines oder mehrerer solcher Gruppen in der Cellulose gefolgert. Wie neue Verss. zeigen, treffen dieselben Schlüsse auch für das Chlorderivat zu.

Behandelt man Cellulose mit trockenem HCl und entfernt das gebildete Chlormethylfurfural durch Waschen mit Ä., so bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, welcher bei Anwendung von Filterpapier noch faserige Struktur zeigt und 90% des angewandten Materials ausmacht. Zieht man ihn mit W. aus, so erhält man eine Lsg. von Dextrose; Mannose scheint nicht zugegen zu sein. Bei Anwendung von 50 g schwedischen Filterpapiere u. einer Lsg. von HCl in CS₂ wurden so 3,1 g Chlormethylfurfural und 1,57 g Dextrose erhalten. Da nun Vf. durch einen Kontrollvers. fand, daß bei der gleichen Behandlung reine Dextrose zu über 50% zerstört wird, so ergibt sich bei Anbringung einer entsprechenden Korrektur in obigem Experiment eine Ausbeute von 3,54 g Dextrose, ein Wert, welcher zeigt, daß Chlormethylfurfural und Dextrose aus Cellulose in äquimolekularen Mengen gebildet werden.

Diese Thatsachen besitzen besonderes Interesse mit Rücksicht auf die Feststellung von SKRAUP u. KÖNIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1115; C. 1901. I. 1197), daß das durch Einw. von Acetanhydrid und konz. H₂SO₄ auf Cellulose erhaltene Acetat eine Oktoacetylbirose ist und bei der Verseifung Cellose, C₁₂H₂₂O₁₁, liefert. Wenn man annimmt, daß diese Cellose sowohl den Keto-hexose- wie den Aldo-hexoseresat enthält, so kann die Einw. von HCl durch eine der beiden folgenden Gleichungen dargestellt werden:



Trocknet man den aus Cellulose und HCl nach Entfernung des Chlormethylfurfurals und des Zuckers erhaltenen Rückstand und behandelt ihn von neuem in gleicher Weise, so erhält man eine weitere Ausbeute an beiden Körpern. Vf. ist beschäftigt, zu untersuchen, wie oft man diese Behandlung wiederholen kann, und welches die Natur des schließlichs verbleibenden Rückstandes ist. (Proceedings Chem. Soc. 17. 166—67. 3/7.) FAHRENHORST.

Edmund Thiele, *Über die Zusammensetzung der Natroncellulose und die Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Natroncellulose*. Die Zus. der Natroncellu-

lose ist nicht bekannt; ihr Entdecker, MERCER, hat ihr die Formel $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot 2NaOH$ zugeschrieben, während verschiedene Lehrbücher die Formel $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ angenommen haben. Analytische Daten sind nicht vorhanden. Vf. kommt auf Grund von Verss. über die Einw. von NH_3 auf mercerisierte Baumwolle zu dem Schluss, daß die Formel von MERCER die richtige ist. (Chem.-Ztg. 25. 610—12. 17/7. Cottbus. Färberei-Lab. d. Preufs. Höheren Fachschule f. Textil-Industrie.) HESSE.

Adolf Jolles, *Über den Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung stickstoffhaltiger Körper*. I. Wie Vf. gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 386; C. 1901. I. 679), liefert Asparaginsäure bei der Oxydation mit Permanganat keinen Harnstoff, während aus Asparagin die Hälfte des Stickstoffs als Harnstoff austritt. Da nun Acetamid und Benzamid unter denselben Umständen nur verseift werden, zog Vf. die Oxydation noch anderer Säureamide in den Kreis der Unterss., um die von vornherein wahrscheinliche Annahme zu bestätigen, daß die Gruppe $CO \cdot NH_2$ des Asparagins den Harnstoff liefert. *Laktamid*, $CH_3 \cdot C(OH)H \cdot CO \cdot NH_2$, und *Succinamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, spalten ihren Gesamtstickstoff bei der Oxydation als Harnstoff ab. Wie der Mechanismus des Überganges der $CO \cdot NH_2$ -Gruppen in Harnstoff ist, liefs sich bisher nicht feststellen; diese Gruppe muß aber an einen einigermaßen leicht oxydablen Rest gebunden sein. Daneben treten konstitutive Einflüsse zu Tage. So liefert z. B. das Formamid keinen Harnstoff, ferner wandelt sich der Stickstoff der l-Benzoylasparaginsäure, $HO_2C \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot Cl_2 \cdot CO_2H$, bei der Oxydation quantitativ in Harnstoff um, obgleich weder Asparaginsäure, noch Benzamid Harnstoff liefern. Dies Verh. wird Vf. genauer aufklären.

Experimenteller Teil. Die Amide wurden in sd. verd. Schwefelsäure mit Permanganat oxydiert und in der annähernd neutralisierten Lsg. einerseits der Gesamtstickstoff und andererseits die Menge des Stickstoffs in dem als oxalsaures Salz niedergeschlagenen Harnstoff bestimmt. Beide Mengen stimmten beim Laktamid, Succinamid und bei der l-Benzoylasparaginsäure genau untereinander überein. (J. pr. Chem. [2] 63. 516—22. 29/6. Wien. Chem.-mikr. Lab. von Dr. M. u. Dr. AD. JOLLES.) RASSOW.

W. N. Hartley, J. J. Dobbie u. A. Lauder, *Die Absorptionsspektren von Cyanverbindungen*. (J. Chem. Soc. London 79. 848—63. 3/7. — C. 1901. II. 198.) FAHRENHORST.

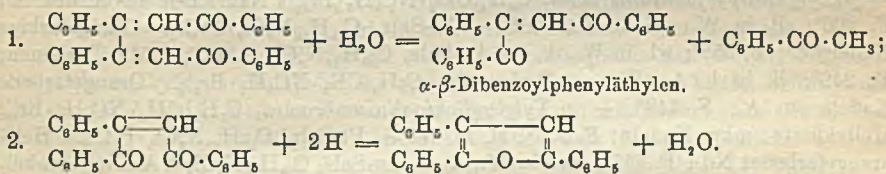
F. M. Litterscheid, *Über die Ammoniakverbindungen des Kupferrhodanids und Kupferrhodanürs*. — Die Arbeit schließt sich an die Unterss. von SCHMIDT und MALMBERG (Arch. der Pharm. 236. 246; C. 98. II. 330) über die Ammoniakverb. des Kupfercyanürcyanids an. — *Kupferrhodanidammoniak*, $Cu(NH_3 \cdot CNS)_2$, scheidet sich aus einer mit verd. NH_3 und Rhodanammonlsg. versetzten Kupfersulfatlsg. beim Stehen ab, blaue glänzende Nadeln aus W. + A. Bei Anwendung konz. Lsgg. oder beim Lösen vorstehender Verb. in sehr konz. NH_3 erhält man die Verb. $Cu(NH_3 \cdot CNS)_2 + 2NH_3$, dunkelblaue, rhombische Tafeln, welche an der Luft NH_3 entw. Ein *Kupferrhodanürammoniak* entsteht (nach MEITZENDORF) bei längerem Kochen von Kupferrhodanür mit Ammoniak, blaue, sehr unbeständige Nadeln. Die Mutterlauge setzt beim Stehen Kupferrhodanidammoniak ab. Gelbes Kupferrhodanür-rhodanid verbindet sich nicht mit sd. NH_3 ; es entsteht nur etwas Kupferrhodanidammoniak. — (Arch. der Pharm. 239. 336—40. 6/7.) v. SODEN.

F. R. Japp u. A. C. Michie, *Reduktion von α - γ -Dibenzoylpropan u. Dibenzoyldiphenylbutadien*. Bei der Einwirkung von Na auf α - γ -Dibenzoylpropan erhielten WISLICENUS und KUHN (LIEBIG's Ann. 302. 221; C. 98. II. 923) ein „hellgelbes Öl“, in welchem sie das cyclische Pinakon *1,2-Diphenyl-1,2-dihydrocyclopentan*,

$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}_2$, erblickten. Vff. weisen nun nach, daß dieses Öl eine Mischung verschiedener Verbb. ist und nur zu 50% aus dem erwähnten Pinakon besteht. Letzteres bildet farblose Nadeln von schiefer Auslöschung. F. 103—104,5°. Aus Eg. scheidet es sich in Krystallen der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ab und kann dadurch von anderen Verbb. getrennt werden. Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd entsteht wieder Dibenzoylpropan. Reduziert man die letztere Verb. mit Aluminiumamalgam in h. verd. alkoh. Lsg., so erhält man eine quantitative Ausbeute des Pinakons. Aufser dem Pinakon findet sich neben anderen Verbb. in dem „hellgelben Öl“ in kleiner Menge α - ϵ -Diphenyl- α - ϵ -dihydroxypentan, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches man in besserer Ausbeute bei der Reduktion von Dibenzoylpropan mittels Na in h. alkoh. Lsg. erhält. Glänzende, sechsseitige Prismen von gerader Auslöschung, F. 84—88°, zu trüber Fl., welche bei 92° klar wird.

Bei der Reduktion des „hellgelben Öls“ mit HJ erhielten WISLICENUS u. KUHN (l. c.) einen KW-stoff vom F. 103°, welchem sie die Konstitution eines 1,2-Diphenylcyklopentans beilegten. Diese Verb. ist aber, wie Vff. fanden, eine hoch polymerisierte Substanz, welche noch nicht bei 340° unter 12 mm Druck siedet, keinesfalls aber das von JAPP und BURTON (J. Chem. Soc. London 51. 423; JAPP u. LANDER, J. Chem. Soc. London 71. 128; C. 87. 386; 97. I. 596) schon früher dargestellte 1,2-Diphenylcyklopentan vom Kp₁₂. 189°. Ein weiterer Beweis für die Konstitution der letzteren Verb. ist seine Oxydation zu α - γ -Dibenzoylpropan.

Vff. weisen ferner nach, daß die von WISLICENUS u. LEHMANN (LIEBIG'S ANN. 302. 214; C. 98 II. 921) bei der Reduktion von Dibenzoyldiphenylbutadien mit HJ erhaltene Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$ vom F. 92—94° in Wirklichkeit die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}$ hat und 2,3,5-Triphenylfurfuran (JAPP u. KLINGEMANN, J. Chem. Soc. London 57. 663) ist. Da gleichzeitig Acetophenon entsteht, geht die Rk. nach folgender Gleichung vor sich:



(Proceedings Chem. Soc. 17. 173—74. 3/7.)

FAHRENHORST.

Paul Sabatier u. J. B. Senderens, *Hydrogenation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Gegenwart verschiedener, fein verteilter Metalle.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 671—78. — C. 97. II. 257; 99. I. 1270; 1900. II. 167. 168. 240. 312.)

DÜSTERBEHN.

Wahan Manoukian, *Über die Einwirkung des p-Xylylenbromids auf einige primäre, sekundäre, tertiäre Amine und Alkaloide.* Während o-Xylylenbromid mit primären aliphatischen und solchen aromatischen Aminen, die keinen o-Substituenten zur NH₂-Gruppe enthalten, Verbb. vom Typus des Dihydroisoidols, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \right\rangle \text{N} \cdot \text{R}$, liefert, waren aus p-Xylylenbromid und Anilin nur sirupartige, nicht zu reinigende Substanzen erhältlich; o-substituierte Basen erzeugen mit o- und p-Xylylenbromid Derivate des Xylylendiamins, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R})_2$; letztere bilden sich bei der p-Verb. auch mit sekundären Basen, während o-Xylylenbromid mit Dialkylaminen, wie bekannt, Ammoniumbromide liefert. Tertiäre Basen geben sowohl mit o- als auch mit p-Xylylenbromid Ammoniumbromide. Von den Alkaloiden ergab Strychnin ein Ammoniumbromid, während Morphin und Chinin ein schwer trennbares Gemisch der

Monoammonium- und Diammoniumverb. erzeugten. — Die Rk. wurde fast immer so ausgeführt, daß die Reagenzien in Chlf.-Lsg. 12 Stdn. auf einander einwirkten; das ausgefallene Hydrobromid des Amins wurde dann abfiltriert, das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand in geeigneter Weise umkrystallisiert. — *p-Xylylendi- α -naphtylamin*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$. Krystallpulver aus Bzl. und A.; F. 165°; unl. in W., A., Ä. — *p-Xylylendidiisobutylamin*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_4H_9)_2]_2$. Durchsichtige Prismen aus A.; F. 65°; sll. in A., Ä.; l. in h. W. — Pt-Salz, $(C_2H_4N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rote Prismen aus W.; F. 220°; sll. in W., swl. in A. — Au-Salz, $C_2H_4N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Gelbe Nadeln; F. 205°; ll. in W., A. — Pikrat, $C_6H_4N_2 \cdot C_6H_5O_3N_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 171°; sll. in A. — *p-Xylylendidiphenylamin*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_6H_5)_2]_2$, wurde durch mehrstündiges Kochen von 5 g *p*-Xylylenbromid und 13 g Diphenylamin in A. dargestellt; hellgrüne Nadelchen aus Eg.; F. 186°; swl. in A.; etwas leichter l. in Aceton; sll. in Eg. — *p-Xylylendipiperidyl*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_{10})_2$, durchsichtige Blätter aus A.; F. 86°; sll. in W., A., verd. Salzsäure. — Pt-Salz, $(C_{18}H_{28}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbige Nadelchen aus A.; verkohlt gegen 250°; wl. in W. — Au-Salz, $C_{18}H_{28}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Gelbe Nadeln aus W. oder A.; F. 215°. — Pikrat, $C_{18}H_{28}N_2 \cdot 2C_6H_5O_3N_3$. Gelbe Nadelchen aus A.; F. 221°. — *p-Xylylenditriäthylammoniumbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot Br]_2$. Nadeln aus A. und Ä.; F. 230°; sll. in k. W., Chlf.; l. in h. A. — Pt-Salz, $C_{24}H_{38}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbene Prismen aus W.; F. 238°; wl. in W., A. — Au-Salz, $C_{24}H_{38}N_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln aus W.; F. 242°; wl. in h. W., A. — *Perbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot Br]_2$, fällt aus der wss. Lsg. des Bromids auf Zusatz von Bromwasser als orangegelber Nd. aus; F. 164°; wl. in h. W., A. — *p-Xylylenditripropylammoniumbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_3H_7)_2 \cdot Br]_2$. Nadelchen aus A. u. Ä.; F. 223°; sll. in k. W.; ll. in h. A. — Pt-Salz, $C_{26}H_{50}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbige Nadeln aus W.; F. 235°; wl. in h. W., Alkohol. — Au-Salz, $C_{26}H_{50}N_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Gelbe Nadelchen; F. 214°; wl. in h. W., A. — *Perbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_3H_7)_2 \cdot Br]_2$. Orangefarbige Nadelchen aus A.; F. 181–182°; ll. in A. — *p-Xylylendipyridoniumbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_5 \cdot Br)_2$. Nadelchen aus A. und Ä.; F. 260°; sll. in W.; wl. in A., Chlf. — Pt-Salz, $C_{16}H_{18}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbige Nadelchen; F. 253°; wl. in W., A. — Au-Salz, $C_{16}H_{18}N_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Mkr. Prismen; F. 246°; ll. in h. A., W. — *Perbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_5 \cdot Br)_2$. Orangefarbene Nadeln aus A.; F. 149°. — *p-Xylylendichinolinumbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_8H_7 \cdot Br)_2$. Hellviolette, mkr. Nadeln; F. 306°; zl. in W. — Pt-Salz, $C_{26}H_{32}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Hellorangefarbener Nd.; F. 257°; swl. in W., A. — Au-Salz, $C_{26}H_{32}N_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Dunkelgelber Nd.; F. 242°; swl. in W.; leichter l. in A. — *Perbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_8H_7 \cdot Br)_2$. Hellorange mkr. Nadeln aus A.; F. 206°. — Durch zweistündiges Erwärmen von 5 g *p*-Xylylenbromid und 14 g Strychnin in sd. Chlf. bildet sich *p-Xylylendistrychniniumbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot C_{21}H_{33}O_2N_2 \cdot Br)_2$. Mkr. Nadeln aus A. und Ä. — Pt-Salz, $(C_{60}H_{55}O_4N_4Cl_2)_2 \cdot PtCl_4$. Hellorangefarbener Nd.; F. 247–249°; unl. in W., A. — Au-Salz, $C_{60}H_{55}O_4N_4Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Dunkelgelber Nd.; F. 210°; unl. in W.; wl. in A. — *Perbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot C_{21}H_{33}O_2N_2 \cdot Br)_2$. Mkr., gelbe Nadeln aus viel A.; F. 195°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2082–92. 6/7. [26/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

STELZNER.

Roland Scholl u. E. Bertsch, *Oxydationswirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin*. Läßt man Knallquecksilber bei 160–170° auf Dimethylanilin einwirken, so entsteht neben einer gelben Base, $C_{20}H_{24}O_3N_4$, und anderen, harzigen Prodd. *Tetramethyl-p-diamidodiphenylmethan*, $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Offenbar wird das Dimethylanilin durch das Knallquecksilber zunächst zu Dimethylanilinoxid oxydiert, welches sich, wie BAMBERGER u. LEYDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 12; C. 1901. I. 444) mitgeteilt haben, beim Erhitzen zum Teil in Tetramethyldiamidodiphenylmethan verwandelt. Die gelbe Base, $C_{20}H_{24}O_3N_4$, deren Konstitution noch nicht ermittelt ist, schm. bei 203°, ist wl. in A. und Ä., ll. in Chlf. und Aceton, zl. in Bzl.

und CS_2 . — Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$; farblose Krystalle. — Pt-Salz, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$; gelbrote Nadeln. — HgCl₂-Doppelsalz, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$; weisse Nadeln aus W. — Pikrat, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$; gelbe Nadeln; F. 192°. — Die Base reagiert weder mit Essigsäureanhydrid, noch mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Durch salpetrige S. wird sie nitriert unter B. zweier isomerer *Dinitroderivate*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4(\text{NO}_2)_2$, von denen die β -Verbindung gelbe, bei 225° schm., nur in Aceton zl. Nadeln bildet, die α -Verbindung bei 201–202° schm. Krystalle, die in Chlf. u. Aceton ll., in A., Ä., CS_2 und Lg. wl. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2036–39. 6/7. [15/6.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) PRAGER.

F. D. Chattaway u. K. J. P. Orton, *Die symmetrischen Trichlorbromaniline und Chlor- und Bromaminoderivate der Chlorbromacetanilide*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 207.) 4-Chlor-2:6-dibromanilin, Kp_{160} , 301°. 2,4-Dichlor-6-bromanilin, Kp_{160} , ca. 273°. (J. Chem. Soc. London 79. 816–22. 3/7. St. Bartholomews Hospital and College. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

F. D. Chattaway u. K. J. P. Orton, *Ersatz von Brom durch Chlor in Anilinen*. (J. Chem. Soc. London 79. 822–27. 3/7. St. Bartholomews Hospital and College. Chem. Lab. — C. 1901. II. 208.) FAHRENHORST.

William Jackson Pope u. Alfred William Harvey, *Optischaktive Stickstoffverbindungen und ihre Beziehung zur Wertigkeit des Stickstoffs. d- und l- α -Benzylphenylallylmethylammoniumsalze*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 206.) d-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{J}$, bildet Platten vom F. 147° unter Zers. Die l-Verb. schm. ebenfalls bei 147°. Von den entsprechenden Bromiden schm. die d-Verb. bei 165–167°, die l-Verb. bei 166–168°, sie bilden orthorhombische Krystalle. Das inaktive Nitrat bildet farblose Nadeln vom F. 153–154° unter Zers., sll. in A. u. W. d-Benzylphenylallylmethylammoniumchloroplatinat, $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$, gelbes, mikrokristallinisches Pulver, F. 165°, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Die Thatsache, dafs bei der B. eines Quecksilberjodids aus d- oder l-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid die optische Aktivität bestehen bleibt, befestigt die Vf. in der Ansicht, dafs in Verb. vom Typus eines Ammoniumquecksilberjodids der Stickstoff noch 5-wertig ist. Hieraus ergeben sich analoge Schlüsse auf die Wertigkeit des Schwefels in den entsprechenden Sulfoniumverb. (J. Chem. Soc. London 79. 828–41. 3/7. New-Cross. London. The GOLDSMITH's Institute.) FAHRENHORST.

R. H. Pickard u. W. Carter, *Hydroxyoxamide. (Reaktionen der Hydroxyoxamide)*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 210.) Die Monohydroxyoxamide liefern sehr leicht Acetylderivate. Die Salze der letzteren zers. sich in Ggw. von W. unter B. von Carbonyldicarbamiden, mit NH_3 unter B. von monosubstituierten Biureten und mit A. unter B. von Allophansäureestern. Phenylacetylhydroxyoxamid bildet ein gelatinöses Na-Salz, $\text{Na} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, welches beim Erhitzen explodiert. Erwärmt man das Salz mit W., so entsteht Carbonyldiphenylcarbamid, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3 = \text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, Nadeln aus A., F. 140°, wl. in h. W. Beim Kochen mit HCl entsteht CO_2 , NH_4Cl und Anilin. Monophenylbiuret, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, entsteht aus der Acetylverb. durch NH_3 . Nadeln aus W., F. 150° unter Zers. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht NH_3 und s-Diphenylbiuret, die Verb. ist daher vielleicht mit der von WEITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1744) aus PCl_5 und Phenylcarbamid erhaltenen identisch.

p-Tolyhydroxyoxamid, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, aus p-Tolyloxaminsäureäthylester und Hydroxylamin in verd. A. Nadeln oder Platten aus Essigsäure, F. 155° unter Zers. p-Tolylacetylhydroxyoxamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 =$

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Plättchen aus Essigsäure, F. 178° unter Zers., wl. in h. A. NH_4 -Salz, Plättchen vom Zersetzungspunkt 137,5°. Na-Salz, mikrokristallinisches Pulver, welches beim Kochen mit W. übergeht in *Carbonyldi-p-tolylcarbamid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 170°. Beim Kochen des Na-Salzes mit absolutem A. entsteht *p-Tolylallophansäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Nadeln, F. 145°; daraus beim Erhitzen mit konz., wss. NH_3 -Lsg. im Rohr auf 100° *p-Tolylbiuret*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, Nadeln aus A. vom F. 194° unter Zers., welche unl. sind in Ä. und nicht die Biuretrk. geben.

α -*Naphtylhydroxyoxamid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, wird erhalten aus α -*Naphtyloxaminsäureäthylester* und Hydroxylamin und Spaltung des entstehenden Hydroxylaminsalzes vom F. 152° mittels verd. Essigsäure. Nadeln, F. 172°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. α -*Naphtylacetylhydroxyoxamid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Nadeln, F. 170° unter Zers. NH_4 -Salz, Nadeln aus A., F. 140—141° unter Zers. Na-Salz, Täfelchen. Aus letzterem wurden erhalten *Carbonyldi- α -naphtylcarbamid*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 202—203°, dann erstarrt es wieder und bleibt fest bis 290°. α -*Naphtylallophansäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Nadeln aus Ä. oder Bzl., F. 170—170,5°. Dieser Ester geht beim Erhitzen mit konz. NH_3 -Lsg. über in α -*Naphtylbiuret*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, welches auch leicht aus dem Ammoniumsalz des α -*Naphtylacetylhydroxyoxamids* durch Kochen mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ erhalten wird. Nadeln aus A., F. 210—211°, wl. in W. und Ä., giebt keine Biuretrk.

Erhitzt man äquivalente Mengen von β -*Naphtylamin* und Oxalsäureäthylester, so entstehen *s-Di- β -naphtyloxamid*, Nadeln aus Toluol, F. 274—275°, und β -*Naphtyloxaminsäureäthylester*, Nadeln aus A., F. 121°. Beide lassen sich leicht trennen, da das Oxamid in A. unl. ist. Aus dem β -*Naphtyloxaminsäureäthylester* entsteht durch Hydroxylamin β -*Naphtylhydroxyoxamid*, F. 174°, unter Zers. *Acetylderivat*, Nadeln aus Essigsäure, F. 172°, unter Zers. NH_4 -Salz, Blättchen, F. 140°, unter Zers. Na-Salz, mikrokristallinisches Pulver. Analog den α -Verbb. wurden erhalten: *Carbonyldi- β -naphtylcarbamid*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$, Nadeln aus verd. A., welche bei 213° erweichen u. sich bei ca. 290° zers. β -*Naphtylallophansäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Nadeln aus A., F. 140°. β -*Naphtylbiuret*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, Prismen aus A., F. 203°, unter Zers. (J. Chem. Soc. London 79. 841—47. 3/7. Blackburn. Municipal Technical School.)
FAHRENHORST.

R. E. Doran, *Die Einwirkung von Bleithiocyanat auf die Chlorkohlensäureester. Teil II. Carboxymethyl- und Carboxyamylthiocarbimid und ihre Derivate.* (J. Chem. Soc. London 79. 906—15. 3/7. — C. 1901. II. 211. Queen's College. Cork. Chemical Department.)
FAHRENHORST.

A. Gutbier, *Über die Reduktion des Phenylsenföls.* Durch saure Reduktionsmittel, z. B. $\text{Zn} + \text{HCl}$, werden Senföle, wie bekannt, zu primären Aminen und Thioformaldehyd reduziert; als aber zu einer ätherischen, mit Al-Amalgam versetzten Lsg. von *Phenylsenföl*, $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CS}$, W. zugefropt wurde, bildeten sich in lebhafter, doch glatter Rk. *Sulfocarbimid*, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, und *Methylmerkaptan*, $\text{CH}_3 \cdot \text{SH}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2033—34. 6/7. [20/6.] Chem. Lab. der Univ. Erlangen.)
STELZNER.

S. Ruhemann, *Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. Teil V. Homologe des Benzo- γ -pyrons.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 218). β -*Thymoxyzimmtsäureäthylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3$ entsteht, wenn man zu einer h. Lsg. von

Na (1 At.) in Thymol Phenylpropioisäureäthylester (1 Mol.) fñgt. Gelbliches Öl, $K_{p,12}$. 218—219°. Bei der Verseifung erhält man β -Thymoxyzimmtsäure, $C_{19}H_{20}O_8 = C_6H_5 \cdot C[O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_7] : CH \cdot COOH$, Prismen aus A. F. 138° unter Zers. Ag-Salz weiße Fällung, F. 100°, unl. in W. Beim Erhitzen der S. entsteht unter CO_2 -Abspaltung β -Thymoxyzystyrol, farbloses, aromatisch riechendes Öl, $K_{p,10}$. 177—178°, welches bei langem Stehen zu Krystallen vom F. 26° erstarrt. D¹⁴. 0,9925.

Thymoxyzumarsäureäthylester, $C_{18}H_{18}O_6$. Gelbliches Öl, $K_{p,10}$. 194°, D¹⁴. 1,0493. Thymoxyzumarsäure, $C_{14}H_{16}O_6 = (C_6H_7)[2](CH_3)[5]C_6H_3 \cdot O[1] \cdot C(COOH) : CH \cdot COOH$. Nadeln, wl. in W. liefert mit H_2SO_4 5-Methyl-8-propyl-1,4-benzopyron-2-carbonsäure, $C_{14}H_{14}O_4$, Platten aus A. F. 245° unter Zers., ll. in A. u. Ä., unl. in W.

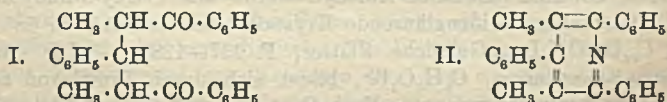
Carvakroxyzumarsäureäthylester, $C_{18}H_{18}O_6$, gelbliches Öl, $K_{p,14}$. 206°, D¹⁴. 1,0445 liefert die entsprechende Säure, $C_{14}H_{16}O_6 = (C_6H_7)[5] \cdot (CH_3)[2]C_6H_3 \cdot O[1] \cdot C(COOH) : CH \cdot COOH$, gelbliche Platten aus A. F. 175° unter Gasentw., ll. in A. u. Ä., wl. in W. (J. Chem. Soc. London 79. 918—22. 3/7. Cambridge. Gonville and Cains College Laboratory.) FAHRENHORST.

J. T. Hewitt und J. N. Tervet, *Einwirkung von Brom auf die drei Toluolazophenole*. Vf. haben in Fortsetzung früherer Arbeiten über die Substitution von Oxyazoverbb. Die Bromierung der drei Toluolazophenole studiert. Es entstehen in allen Fällen in Eg.-Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat Toluolazodibromphenole, die Rk. ist daher der beim Phenol selbst beobachteten analog. m-Toluolazophenol läßt sich glatt nur bromieren, wenn die essigsäure Lsg. während der Hinzufügung des Broms gut gekñhlt wird. Folgende neue Verb. wurden dargestellt: o-Toluolazodibromphenol F. 121°. Äthyläther F. 95°. Acetylderivat F. 153°. Benzoylderivat F. 169°. m-Toluolazodibromphenol F. 129°. Äthyläther F. 88°. Acetylderivat F. 118°. Benzoylderivat F. 141°. p-Toluolazodibromphenol F. 137°. Äthyläther F. 95°. Acetylderivat F. 148°. Benzoylderivat F. 114°. (Proceedings Chem. Soc. 17. 172—73. 3/7.) FAHRENHORST.

A. T. Larter, *Entfernung von Alkylen aus Phenolen durch Nitrierung*. I. Thymol. Die kürzliche Mittheilung von MALDOTTI (Gaz. chim. ital. 30. 365; C. 1900. II. 1271), daß bei der Nitrierung von Dinitrothymol sich Trinitrothymol bildet, steht im Widerspruch mit dem Resultat von ARMSTRONG u. RENNIE (Chem. News 47. 115; C. 83. 263), welche fanden, daß das sogenannte Trinitrothymol in Wirklichkeit Trinitro-mkresol war. Vf. hat daher die Unters. der letzteren Autoren wiederholt und bestätigt gefunden, daß das aus Thymol erhaltene Prod. wirklich Trinitrometakresol ist. Bei der Nitrierung von Dinitrothymoläthyläther entsteht ebenso Trinitro-mkresoläthyläther, ein Beweis, daß die Entfernung des Alkyls nicht die intermediäre B. einer Ketoverbindung mit sich bringt. (Proceedings Chem. Soc. 17. 183—84. 3/7.)

FAHRENHORST.

R. D. Abell, *Die Kondensation von Äthylphenylketon mit Benzaldehyd*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 101.) 1,3-Diphenyl-2-methyltrimethylenglykol. Acetylderivat, $C_8H_{10}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, Prismen aus A. F. 123—124°. — Die beiden isomeren Verb. $C_{15}H_{16}O_2$, welche bei der Kondensation von Benzalpropiophenon mit Phenyläthylketon entstehen, besitzen die gleiche Struktur (I.), ihre Isomerie



beruht auf stereochemischen Gründen. Die Verb., welche aus beiden Isomeren bei Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat oder alkoh. NH_3 sich bildet, besitzt die Zus. $C_{15}H_{15}N$ und ist 2,4,6-Triphenyl-3,5-dimethylpyridin der Konst. II. (J. Chem. Soc. London 79. 928—39. 3/7. Leipzig. I. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

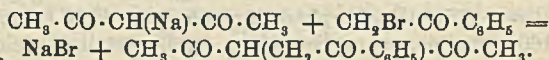
Walther Borsche u. C. E. Bolser, *Über einige Oxyazoaldehyde*. Die folgenden Verss. wurden angestellt, um den Einfluss der Gruppe $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$ auf die Kuppelungsfähigkeit von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten u. die Färbung der entstehenden Oxyazoverbb. zu erfahren (vgl. BORSCHKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1325; C. 1900. I, 1288). — Es zeigte sich, dass *m*- u. *p*-Oxybenzaldehyd, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$, nicht kuppeln; das Verhalten der *m*-Verb. ist auffallend, weil *m*-Kresol und *m*-Oxybenzoesäure, wie auch der 3-Oxy-4-toluylaldehyd, sich mit größter Leichtigkeit mit Diazoverbb. umsetzen. Bei dieser Gelegenheit wurden die Semicarbazone der drei Oxybenzaldehyde dargestellt: *o*-Oxybenzalsemicarbazon, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. Gelbliche Nadelchen aus A., F. 231—232°; die Verb. durch Wasserabspaltung in Isindazolcarbonsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{N}-\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \\ \text{N} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle$, überzuführen, gelang bisher nicht.

— *m*-Oxybenzalsemicarbazon, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Gelbliche, derbe Nadeln aus verd. A., F. 198°. — *p*-Oxybenzalsemicarbazon, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Gelbliches Krystallpulver aus verd. A., F. 223—225°. — Zur Gewinnung des Benzolazoresorcylaldehyds, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2)^6\cdot(\text{HO})_3\cdot{}^2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})^1$, wurden 4 g Resorcylaldehyd in 25 ccm 90°/igem A. gel. und unter Eiskühlung mit der Diazolsg. aus 1,36 g Anilin in 25 ccm W., sowie mit 6 g Na-Acetat, gel. in 10 ccm W., versetzt. Die Mischung färbte sich rotgelb u. trübte sich milchig; nach zwölfstündigem Stehen im Eisschrank war sie zu einem Brei erstarrt, der in verd. Ammoniak gel. und durch Ausfällen mit Essigsäure von harzigen Bestandteilen befreit wurde. Kleine Mengen der Azoverb. ließen sich aus A. in gelben Nadeln erhalten; größere Quantitäten verharzten beim Vers., sie umzukrystallisieren. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$. Schwarzbraune, lebhaft glänzende Nadelchen aus viel A., F. 217° unter Zers.; in Alkallilauge mit bläulich-rotter Farbe ll.; wl. in Ammoniak. — Vermischt man eine Lsg. von 4 g *o*-Kresolaldehyd und 7,5 g Natronlauge in 100 ccm W. mit der Diazolsg. aus 2,7 g Anilin bei niedriger Temperatur, so fällt das Na-Salz des Kuppelungsprod. alsbald in gelben, glänzenden Blättchen aus; bei der Zerlegung mit Essigsäure liefern dieselben den freien 5-Benzolazo-2-oxy-3-toluylaldehyd, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2)^5(\text{CH}_3)^1(\text{HO})^2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})^3$. Gelbrote Nadeln aus verd. A., F. 76°; die gleiche Verb. entstand auch, allerdings in kleiner Menge, als eine 50—60° w. Lsg. von 30 g Benzolazo-*o*-kresol und 140 g NaOH in 600 ccm W. innerhalb 8 Stdn. mit 100 g Chlf. vermischt wurde. — Der Aldehyd reagiert bei kurzem Kochen in A. leicht mit primären Aminen: Anilid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Braungelbe Blättchen aus verd. A., F. 77—78°. — Phenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Gelbrote Blättchen, F. 147—148°. — α -Naphthylimid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$. Goldglänzende Blätter aus A. + Chlf., F. 158—160°; wl. in A.; leichter l. in Chlf. — 5-Benzolazo-2-oxy-3-toluylaldehyd-*p*-sulfosäure, $(\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2)^4(\text{CH}_3)^1(\text{OH})^2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})^1$. Das Na-Salz, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{SNa} + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet sich aus diazotierter Sulfanilsäure und *o*-Kresolaldehyd; gelbe Blättchen aus sehr verd. A., die bei 140° wasserfrei werden, aber bei 280° noch nicht schm.; mit Bromwasser entsteht eine tiefrote Lsg., die sich bald unter B. von 5-Brom-2-oxy-3-toluylaldehyd, $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}\cdot\text{CHO}$, entfärbt. Derselbe Aldehyd wurde aus 2-Oxy-3-toluylaldehyd und Brom in Chlf. erhalten; seidenglänzende Krystalle aus verd. A., F. 68°. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br}$. Gelbliche Blätter, F. 137—138°. — Die dazu gehörige 5-Brom-2-oxy-3-toluylsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}$, bildet sich durch Einw. von Brom auf in Chlf. gel. 2-Oxy-3-toluylsäure (aus *o*-Kreosolnatrium und CO_2); Nadeln aus verd. A., F. 231—232°. — Ba-Salz. Grofse, in h. W. zll. Blätter. — Mit Acetophenon in alkohalkal. Lsg. kondensiert sich der Oxyazoaldehyd zum 1-Methyl-2-oxy-3- γ -keto- γ -phenylpropen-5-benzolazobenzol, $\text{C}_8\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; rotgelbes Krystallmehl aus Chlf. + A., F. 180—181°. — Beim Vermischen einer Lsg. des oben

beschriebenen benzolazoxytoluylaldehydsulfosauren Natriums in 50 ccm 10%iger Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. Acetophenon, gel. in 30 ccm A., scheidet sich innerhalb 24 Stunden das Dinatriumsalz des *1-Methyl-2-oxo-3-γ-keto-γ-phenylpropen-5-benzol-p-sulfosäureazobenzols*, $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in schwarzvioletten, metallglänzenden Blättern ab. Durch verd. Essigsäure wird dieses Salz in das Mononatriumsalz, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}$ (bei 140°), übergeführt; rotgelbe Krystalle aus verd. A. — Der 2-Oxy-5-toluylaldehyd, $(\text{CH}_3)(\text{HO})^2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})^2$, und der 4-Oxy-3-toluylaldehyd, $(\text{CH}_3)(\text{HO})^4\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})^3$, reagieren nicht mit Diazobenzolchlorid; aus dem 3-Oxy-4-toluylaldehyd, $(\text{CH}_3)(\text{HO})^3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})^4$, wurde dagegen der *6-Benzolazo-3-oxo-4-toluylaldehyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, erhalten; rotbraune, krystallin. M. aus verd. A., F. 143–144°. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_4$. Hellbraune, glänzende Blätter aus A., F. 123–125°. — Über Diazoverbb. aus Oxyphenylakrylsäuren u. Oxyphenylpropionsäuren (Cumarsäure, Melitsäure), sowie aus Eugenol soll demnächst berichtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2094–2104. 6/7. [18/6.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.)

STELZNER.

Fr. March, *Wirkung des Bromacetophenons auf das Natriumacetylaceton*. Eine alkoh. Lsg. von 40 g Acetylaceton und 9,2 g Na reagiert auf 80 g Bromacetophenon im Sinne der Gleichung:



Nach eingetretener neutraler Rk. wird mit Cu-Acetat gefällt und aus der mit W. und Ä. gewaschenen Cu-Verb. durch verd. H_2SO_4 das *Diacetylbenzoylathan*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$, abgeschieden. Ausbeute 57%. Farblose Krystalle, F. 57–58°, l. in A., Ä. und Bzl., unl. in W. und PAe., l. in konz. Na_2CO_3 -Lsg. mit gelber Farbe; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. intensiv rot. — Cu-Verb., $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Cu}$, dunkelgrüner Nd., krystallisiert aus Chlf. oder h. A., F. 219–220°, unl. in Ä. u. W., wl. in Bzl. u. k. A., zl. in h. A., ll. in Chlf. — Durch verd. Natronlauge wird das Diacetylbenzoylathan in Essigsäure und *Acetophenonaceton*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (vgl. PAAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2865) gespalten. — Semicarbazidchlorhydrat bildet mit dem Diacetylbenzoylathan die *Verbindung* $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_3$, feine Nadeln, F. 262–264° unter Zers., unl. in W., zll. in A., l. in Ä.; Phenylhydrazin bildet die *Verb.* $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, farblose Krystalle aus einer Mischung von Ä. und Methylalkohol, F. 87–88°, l. in A. und Ä., unl. in W. und PAe. — Die weitere Unters. dieser Verb. wird die Frage nach ihrer Konstitution entscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 45 bis 47. [1/7.*].)

DÜSTERBEHN.

Paul Thibault, *Über ein neues Wismutsalicylat*. Das nach CAUSSE (Bull. Soc. Chim. Paris 6. 842; C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 1220; C. 91. II. 131) dargestellte Wismutsalicylat enthält noch bis 6% Salpetersäure. Ebensovienig wie anderen Forschern glückte es auch dem Vf. nicht, ein reines bas. Wismutsalicylat zu gewinnen. Wenn man Wismuthydrat mit überschüssiger Salicylsäure in der Kälte oder bei Wasserbadwärme zusammenbringt, so gewinnt man ein freie Salicylsäure und Wismutoxyd enthaltendes Prod. und daneben in sehr geringer Menge durchsichtige, gegen A. widerstandsfähige Krystalle, aber niemals erzielt man eine völlige Vereinigung beider Bestandteile zu dem gewünschten Salze. Nimmt man dagegen das anhydrische Oxyd, so erhält man die krystallinische Verbindung $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)_2\text{Bi}_2\text{O}_3$. Das Oxyd stellt man aus Wismutnitrat mit Kalilauge her und wandelt das Hydroxyd in krystallinisches Bi_2O_3 um. Das Salicylat krystallisiert in kleinen, durchsichtigen Prismen, zers. sich langsam in der Kälte, schneller in der Wärme; mit Salicylsäure gesättigtes W. ist ohne Einw. auf das Salz, auch k. A. und Ä. reagiert nicht darauf, aber beim Kochen wird Salicylsäure frei. Durch Schmelzen spaltet sich Phenol ab. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 22–25. 1/7. [5/6.*].)

PROSKAUER.

C. Graebe und S. Rostowzew, Über 3,4,6-Trichlorphtalsäure. Die technische 3,6-Dichlorphtalsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 2019; C. 1900. II. 438) enthält immer mehr oder weniger große Mengen einer Trichlorphtalsäure beigemischt. Führt man die technische S. mit A. und Salzsäure in den Monoäthylester über und krystallisiert letzteren aus Tetrachlorkohlenstoff um, so sammelt sich in den Mutterlaugen das Trichlorderivat an. Zu seiner Gewinnung wird der Rückstand der CCl_4 -Lsg. so lange auf $220\text{--}230^\circ$ erhitzt, als noch Abspaltung von A. eintritt. Das entstandene Anhydrid wird mit W. erwärmt u. die Lsg. so lange verd., bis die Ausfällung eines öligen Nebenprod. (siehe unten) beendet ist. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert und mit konz. BaCl_2 -Lsg. versetzt. Das ausfallende Ba-Salz ist noch mit etwas Öl verunreinigt; es wird bei 100° getrocknet, mit Ä. extrahiert und dann so oft mit h. W. ausgekocht, bis es bei der Zerlegung eine S. $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ liefert, deren Anhydrid bei 148° schm. Diese S. erwies sich als 3,4,6-(bezw. 3,5,6-)Trichlorphtalsäure, $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{COOH})_2$, denn ihr Imid liefs sich in eine Trichloranthranilsäure umwandeln, die durch Abspaltung von CO_2 2,4,5-Trichloranilin ergab. Die reine S. scheidet sich aus wenig W. in säulenförmigen, zll. Krystallen ab, die keinen scharfen F. zeigen und oberhalb 130° in das Anhydrid übergehen. — Ba-Salz, $\text{C}_6\text{HO}_4\text{Cl}_3\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Wl. in h. W.; verliert bei 100° nur wenig, bei 180° dagegen alles Krystallwasser. — 3,4,6-(bezw. 3,5,6-)Trichlorphtalsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{HO}_3\text{Cl}_3$, durch Erhitzen der S. auf $150\text{--}160^\circ$ erhalten, schm. bei 148° u. sublimiert in Nadeln; durch Kochen mit W. liefert es die S. leicht zurück. — Durch Kochen von 3,4,6(3,5,6)-Trichlorphtalsäure mit Methylalkohol bildet sich ein Gemisch der beiden isomeren Mono-methylester, $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{COOH})\cdot\text{COOCH}_3$; gelbliches Öl, das sehr langsam Krystalle vom F. $84\text{--}86^\circ$ abscheidet; durch Erhitzen auf $220\text{--}230^\circ$ geht sowohl der flüssige als der feste Ester in das Anhydrid vom F. 148° über; die Ester sind in AA., Chlf., CCl_4 , Alkalien ll., in W. swl. — Mit Äthylalkohol bildet sich analog ein Gemisch der beiden Monoäthylester, das nur langsam erstarrt u. dann bei $89\text{--}105^\circ$ schm. — Der aus dem Ag-Salz dargestellte Diäthylester blieb ölig. — Das 3,4,6-(bezw. 3,5,6-)Trichlorphtalimid, $\text{C}_6\text{HCl}_3\langle\text{CO}\rangle\text{NH}$, liefs sich durch Auflösen der Säure oder des Anhydrids in konz. Ammoniak, Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 240 bis 250° darstellen; Nadeln aus A., F. 236° ; zll. in A., Ä.; wl. in W. — Wird in alkal. Lsg. von Na-Hypochlorit mit 90% der theoretischen Ausbeute zu 3,5,6-Trichloranthranilsäure, $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{NH}_2)^2(\text{COOH})^1$, oxydiert [Na-Hypobromit lieferte gar keine oder nur sehr schlechte Ausbeuten; über das in vielen Fällen verschiedene Verhalten von NaOCl und NaOBr bei der Hofmann'schen Rk. wird demnächst berichtet werden]; Krystalle, F. 180° unter Zers.; ll. in organischen Solvenzien und Alkalien; wl. in h. W.; verbindet sich nicht mit SS.; spaltet sich bei 180° in CO_2 u. das von LESIMPLE schon beschriebene 2,4,5-Trichloranilin, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\cdot\text{NH}_2$; Nadeln aus 50% ig. A., F. 96° ; ll.; flüchtig mit Wasserdampf; riecht höchst unangenehm; F. der Acetylverb. $185\text{--}185,5^\circ$. — Durch zweistündiges Erwärmen von 1 Tl. Trichlorphtalsäureanhydrid, 6–8 Tln. Bzl. u. $1\frac{1}{2}$ Tln. AlCl_3 entstand 3,4,6-(bezw. 3,5,6-)Trichlor-2-benxoylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{COC}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$; Krystalle aus Chlf., F. 177° ; swl. in h. W.; l. in A., Ä., Bzl. — Ging durch kurzes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 200° in 1,2,4-Trichloranthrachinon, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle\text{C}_6\text{HCl}_3$, über; gelbe Krystalle aus Chlf. oder A., F. $185,5^\circ$; ll. in Bzl., Chlf.; weniger l. in Ä., Eg.; wl. in A.; durch Verschmelzen mit Ätzkali bei $145\text{--}150^\circ$ entstand nur Phtalsäure.

Mit der 3,4,6-(bew. 3,5,6-)Trichlorphtalsäure scheint die von ATTERBERG und WIDMANN aus β -Pentachlornaphthalin u. später von CLAUS u. KAUTZ aus Trichloroxylole erhaltenen S. identisch zu sein, obwohl für deren Anhydrid der F. 157° (statt 148°) angegeben ist. — Das oben erwähnte ölige Nebenprod. von der Darst. der

Trichlorphtalsäure erwies sich als *3,6-Dichlorphtalsäurediäthylester*, $C_8H_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$; Krystalle aus verd. A., F. 55–60°. — Da der Monoäthylester bei 200° auch nicht spurenweise in den Diäthylester übergeht, muß letzterer durch Einw. von A. auf das 3,6-Dichlorphtalsäureanhydrid entstanden sein, was in anbetracht der V. MEYER'schen Esterifizierungsregel auffallend erscheint. Bei einem Kontrollvers., bei welchem 15 g Anhydrid mit 30 g absol. A. 2 Stdn. gekocht wurden, bildeten sich jedoch, neben 17,7 g des Monoäthylesters, 0,3 g Diäthylester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2107–13. 6/7. [24/6.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

P. Gucci, *Über das Isopropylphtalid*. Dafs bei der Einw. von Isopropyljodid auf Phtalsäureanhydrid bei Ggw. von Zinkstaub (vergl. Vf., Gaz. chim. ital. 28. II. 501; C. 99. I. 609) thatsächlich *Isopropylphtalid* entsteht, ergibt sich daraus, dafs dieses so gewonnene Phtalid bei der Behandlung mit Alkali in der vom Vf. früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 7. 215; C. 98. I. 1107) beschriebenen Weise in *Benzoesäure* u. *Isobutyraldehyd* zerfällt. Der Aldehyd oxydiert sich sogleich weiter zur *Isobuttersäure*, die durch ihr Kalksalz charakterisiert wurde. In gleicher Weise verhielt sich das nach den Angaben von ROSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2777) bereitete Isopropylphtalid, so dafs über die Identität beider Prodd. und ihre Konstitution kein Zweifel mehr herrschen kann. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 473–76. Siena. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH.

A. Verneuil, *Über die sekundären Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 684–87. — C. 1901. II. 108.) DÜSTERBEHN.

E. Schell, *Das Petroleum und die Chemie der Naphtene*. Vf. giebt eine Übersicht über die Litteratur, welche die Bestandteile des Petroleums betrifft, von HELL und HEDINGER (1874) an bis auf unsere Zeit, und namentlich über diejenigen Arbeiten, welche sich mit der Chemie der Hydrobenzole und Naphtene befassen. Von diesen sind vornehmlich Hexahydrate des Benzols, Derivate des Pentamethylens und des Hexamethylens im Petroleum gefunden und unters. worden, wobei Vf. die Unterss. der Naphtene gegenüber Oxydationsmitteln, Halogenen, SS., Aminen, ferner die Naphtenole, die ketonartigen Verbb., Naphtensäuren u. die Verbb. mit aliphatischen Körpern sehr eingehend behandelt. (Mon. scient. [4] 15. II. 440–50.) PROSKAUER.

A. W. Crossley, *Darstellung und Eigenschaften des 2,6-Diketo-4-isopropylhexamethylens (2,6-Dihydroxy-4-isopropyldihydroresorcins)*. *2,6-Diketo-4-isopropylhexamethylen-3-carbonsäureäthylester* entsteht bei der Kondensation von Isobutylidenaceton und Malonsäureäthylester. Nadeln aus Bzl. + PAe. F. 101°. Geht beim Kochen mit Na_2CO_3 - oder KOH-Lsg. über in *2,6-Diketo-4-isopropylhexamethylen*, $C_9H_{14}O_2 = C_3H_7 > C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > CH_2$, Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus verd. A. F. 67,5°. Die Konst. wird aufser durch die B. noch bewiesen durch die Überführung in β -Isopropylglutarsäure bei der Oxydation mit Natriumhypobromit. Silbersalz, unl. weifser Nd. Dioxim, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 145°, unscharf. Bei der Hydrolyse mit Bariumhydroxyd geht das Diketoisopropylhexamethylen quantitativ über in β -Isopropyl- γ -acetylbuttersäure, $C_9H_{16}O_3 = C_3H_7 > C < \begin{matrix} OH_2 \cdot COOH \\ CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} >$, ein farbloses Öl vom Kp_{760} . 195°. (Proceedings Chem. Soc. 17. 172. 3/7.) FAHRENHORST.

M. O. Forster, *Studien in der Camphanreihe. Teil IV. 1-Benzoyl-2-benzoylcamphen*, $C_{34}H_{24}O_3 = C_8H_{14} < \begin{matrix} C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix} >$, aus Benzoylchlorid u. dem Na-Derivat des Camphers in Toluollsg. bildet farblose, stark lichtbrechende Prismen aus A. F.

144°. $[\alpha]_D = +189,7^\circ$, in 4%iger Chlf.-Lsg. Bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH entsteht *1-Hydroxy-2-benzoylcamphen* (*Enolform des α -Benzoylcamphers*), $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_{14} \begin{matrix} \diagup \\ C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ C \cdot OH \end{matrix}$, Oktaeder aus A. F. 89°. $[\alpha]_D = +281,1^\circ$, in 2%iger Chlf.-

Lsg., l. in Sodalg. Die alkoh. Lsg. giebt mit Eisenchlorid sofort Purpurfärbung. Konz. H_2SO_4 und kochende Ameisensäure führen die Verb. in die Ketoform über. Dieselbe Veränderung tritt von selbst ein, wenn die Substanz in organischen Medien gelöst ist, und wird durch Hinzufügung von Piperidin oder durch Sonnenlicht beschleunigt. Das Natrium-, Kupfer- und Ferriderivat sind krystallinisch und ll. in organischen Lösungsmitteln. Phenylurethanderivat, F. 117°. Acetylderivat, rechteckige Platten aus A., F. 107°. — α -Benzoylcampher, $C_6H_{14} \begin{matrix} \diagup \\ CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ CO \end{matrix}$, ent-

steht am besten aus dem Isomeren durch Kochen mit Ameisensäure. Farblose Prismen aus A., F. 87—88°, $[\alpha]_D = +125,0^\circ$, in 2%iger Chlf.-Lsg. Die alkoh. Lsg. ist gegen Eisenchlorid zunächst indifferent, nimmt aber dann bald eine grüne Farbe an, welche endlich in blauviolett übergeht. Durch Schmelzen geht die Ketoform in die Enolform über, die spezifische Drehung einer Lsg. in Chlf. steigt allmählich an bis $[\alpha]_D = +216^\circ$. (Proceedings Chem. Soc. 17. 167—68. 3/7.) FAHRENHORST.

M. O. Forster u. W. Robertson, *Halogenderivate des p-Cymols aus substituierten Nitrocamphanen*. Das Öl, welches bei der Überführung von 1,1-Bromnitrocamphan in sein Anhydrid entsteht, wurde als Brom-p-cymol ($CH_3 : Br : C_6H_7^\beta = 1 : 2 : 4$) identifiziert. Das *Anhydrid des 1:1-Chlornitrocamphans* entsteht beim Lösen der Verb. in konz. H_2SO_4 und bildet farblose Prismen aus A. F. ca. 230°. Bei der Darst. entsteht zugleich Chlor-p-cymol. Die *isomere Verbindung* $C_{10}H_{14}ONCl$ entsteht durch Einw. von alkoh. HCl-Lsg. und krystallisiert in sechsseitigen Platten vom F. 248°. Benzoylderivat, F. 166°.

Das *Hydroxylaminderivat*, $C_{10}H_{17}O_2N_2Cl$, wird dargestellt aus beiden Verb. durch Einw. einer alkoh. Hydroxylaminlg., F. 287°. Benzoylverb., F. 164°. Das Nitroderivat des Anhydrids vom F. 248° bildet flache Prismen, welche bei 71—72° schm. und bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure das Anhydrid regenerieren. (Proceedings Chem. Soc. 17. 169. 3/7.) FAHRENHORST.

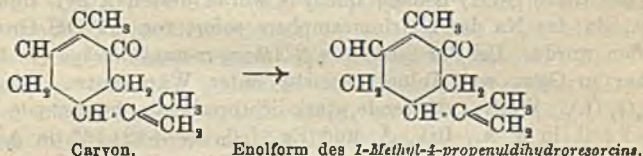
J. Kondakow, *Zur Frage des künstlichen Camphers und Camphens*. Vf. bespricht die verschiedenen Ansichten über die Konstitution des *künstlichen Camphers*, ohne sich für eine derselben zu entscheiden, und beklagt sich darüber, daß seine Entdeckung der Isomerisation sekundärer hydroaromatischer Alkohole zu tertiären, welche geeignet sei, Licht in diese Frage zu bringen, nicht genügende Beachtung gefunden habe. (Chem.-Ztg. 25. 609—10. 17/7. Dorpat. Pharm. Inst.) HESSE.

Ph. Barbier, *Über das Myrcenol und seine Konstitution*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 687—91. — C. 1901. I. 1227.) DÜSTERBEHN.

C. Martine, *Über die Wirkung des Benzaldehyds auf Natriummenthol und über neue Darstellungsmethoden des Benzylidenmenthons*. (Vgl. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences 113. 22; 130. 688; C. 91. II. 349; 1900. I. 873.) Um festzustellen, ob die von HALLER bei der Einw. des Benzaldehyds auf Natriumborneol beobachtete, zur B. von Rechtsbenzylidencampher führende Rk. (l. c.) auf die sekundären AA. im allgemeinen sich ausdehnen lasse, hat Vf. das Menthol der gleichen Behandlung unterworfen. Er erhielt aus 100 g Menthol 120 g eines unter 10 mm Druck zwischen 182—185° sd. Öles, das bei $\frac{1}{2}$ -stündiger Einw. von sd. alkoh. Kalilauge neben Kaliumbenzoat u. Benzylalkohol 32 g eines Öles vom Kp_{15} . 195—196° lieferte. Dieses ging bei der Behandlung mit einer konz. Lsg. von HBr in Eg. in das Bromhydrat des

von WALLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1599; C. 96. II. 246) beschriebenen *d*-Benzylidenmenthons, feine Nadeln, F. 115°, über. Das aus diesem durch Natriäthylat in Freiheit gesetzte *d*-Benzylidenmenthon zeigte das $[\alpha]_D = +22,8-24,3^\circ$. — Das gleiche Prod. erhielt Vf. nach dem Verf. von WALLACH sowohl aus *l*-, wie aus *d*-Menthon, $[\alpha]_D = +23,2-23,75^\circ$, desgleichen nach dem Verf. von HALLER durch Einw. von Benzaldehyd auf *l*- und *d*-Natriummenthon. — Es scheint bei der Einw. des Benzaldehyds auf Natriummenthol u. Natriummenthon neben dem *d*- auch ein *l*-Benzylidenmenthon — erhalten wurde eine Fl. von gleichem Kp. und dem $[\alpha]_D = -23,3^\circ$ — zu entstehen, welches weder ein krystallinisches Bromhydrat, noch ein krystallinisches Oxim bildet. — Das Natriummenthol verhält sich also dem Benzaldehyd gegenüber wie das Natriumborneol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 41-43. [1/7.*]) DÜSTERBEHN.

C. Harries, *Über Autoxydation des Carvons*. 100 ccm Carvon wurden mit 200 g Barythydrat in 3 l W. und 150 ccm Methylalkohol in einer großen Flasche etwa 35 Stunden geschüttelt. An der Oberfläche scheidet sich Bariumsperoxyd aus, gemischt mit unverändertem Carvon (etwa 60 ccm), während, wenn man in Sauerstoffatmosphäre arbeitet, alles Carvon verbraucht wird. Man filtriert ab, äthert das Filtrat aus, engt es im Vakuum bis auf $\frac{1}{4}$ seines Volums ein und säuert mit HCl an. Die sich abscheidende Substanz erwies sich identisch mit dem vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1812; C. 98. II. 342) bei der Oxydation des *Oxaminocarvoxims* erhaltenen *Diketone* der Zus. $C_{10}H_{14}O_2$, das bei langsamem Erhitzen bei 185-187° schm. Der Gang der Autoxydation des Carvons ist daher, wie folgt, zu formulieren:



Dabei entsteht gleichzeitig in geringen Mengen ein bisher nicht näher untersuchtes, nach Erdbeeren riechendes Prod. — Vf. hofft, in analoger Weise die Autoxydationsvorgänge bei den Terpenen aufklären zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2105-6. 6/7. [26/6.] I. Berl. Univ.-Lab.) ROTH.

H. E. Armstrong u. T. M. Lowry, *Stereoisomere α - und α' -Sulfonderivate des Camphers*. Vf. haben REYCHLER's Camphersulfonsäure, welche durch Sulfonierung von Campher mit einer Mischung von H_2SO_4 und Acetanhydrid erhalten wurde, sowie entsprechende SS. aus Chlor- und Bromcampher untersucht, die bei der Reduktion REYCHLER's S. liefern. Sie bestätigen REYCHLER's Beobachtung, daß bei Einw. von NH_3 auf das Sulfochlorid zwei Camphersulfonamide entstehen, u. weisen nach, daß diese Erscheinung veranlaßt ist durch isomere Umwandlung während der Einw. Die erwähnte Camphersulfonsäure ist jedenfalls eine α -Säure. Bei Einw. von verd. NH_3 auf das Sulfochlorid oder Sulfochlorid entsteht nur α -Sulfonamid vom F. 223°. Wendet man dagegen konz. NH_3 an, so wird das isomere α' -Sulfonamid vom F. 132° gebildet, eine labile Substanz, welche durch Br oder Mineralsäuren leicht in das beständigere α -Sulfonamid übergeht.

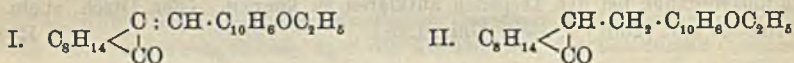
Campher- α -sulfochlorid, F. 93°, $[\alpha]_D = +26^\circ$. *Campher- α -sulfo-*p*-bromanilid*, F. 165°, $[\alpha]_D = +56^\circ$. Bei Einw. von Piperidin auf das Sulfochlorid entsteht als Hauptprod. ein *Camphersulfo-piperidid* vom F. 140°, $[\alpha]_D = +32,2^\circ$; daneben bildet sich noch ein leichter l. *Piperidid* vom F. 55°, $[\alpha]_D = +33,6^\circ$. — *α -Bromcampher- α' -sulfonsäure* läßt sich leicht in Form ihres Ca-Salzes, $Ca(C_{10}H_{15}SO_4)_2 + 6H_2O$,

isolieren, welches aus h. W. in durchsichtigen Platten krystallisiert. Das *Sulfochlorid*, F. 65°, $[\alpha]_D = +104^\circ$, liefert ein *Sulfonamid*, F. 156°, $[\alpha]_D = +106^\circ$, welches durch Zinkstaub u. Essigsäure zu Campher- α' -sulfonamid reduziert wird. Das *Sulfoanilid*, F. 106°, $[\alpha]_D = +177^\circ$, wird zu Campher- α -sulfoanilid, das *Sulfofopiperidid*, F. 123°, $[\alpha]_D = +111^\circ$, zu Camphersulfofopiperidid vom F. 140° reduziert. — α -Chlorcampher- α' -sulfochlorid schm. bei 60°, $[\alpha]_D = +81^\circ$. Das *Sulfonamid* vom F. 141°, $[\alpha]_D = +83^\circ$, wird zu Campher- α -sulfonamid reduziert.

α -Bromcampher- α' -sulfonamid liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein *Anhydrid*, $C_{10}H_4O_2NBrS = C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CBr \cdot SO_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \quad N \end{array} \right.$ (?), F. 186°, $[\alpha]_D = +98^\circ$. Bei der Reduktion entsteht Campher- α -sulfonamid. Bei Einw. von Br auf Camphersulfonamid oder von HBr auf α -Bromcampher- α' -sulfonamid entsteht das *stereoisomere Anhydrid* des α' -Bromcampher- α -sulfonanilids, F. 166°, $[\alpha]_D = +41^\circ$. Bei weiterer Einw. von Br geben die Verb. über in das *Anhydrid* eines *Dibromcamphersulfonamids*, $C_{10}H_{12}O_2N \cdot Br_2S$, vom F. 195°, $[\alpha]_D = -7^\circ$, welches bei der Reduktion Campher- α -sulfonamid liefert. — Das *Anhydrid* des α -Chlorcampher- α' -sulfonamids besitzt F. 167°, $[\alpha]_D = +60^\circ$, und geht bei der Reduktion in Campher- α -sulfonamid über. Ein *Anhydrid* eines *Dichlorcamphersulfonamids*, $C_{10}H_{12}O_2NCl_2S$, vom F. 172°, $[\alpha]_D = +4^\circ$, entsteht bei Einw. von Chlor auf Camphersulfonamid, Chlorcamphersulfonamid oder sein Anhydrid. Es liefert bei der Reduktion Campher- α -sulfonamid. (Proceedings Chem. Soc. 17. 182—83. 3/7.)

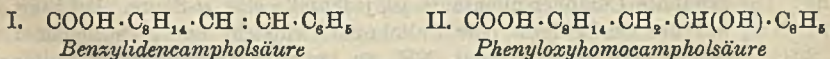
FAHRENHORST.

André Helbronner, *Verbindung des Camphers mit β -Oxy- α -naphthaldehyd*. An Stelle des freien β -Oxy- α -naphthaldehyds wurde dessen Äthyl- und Methyläther verwendet, da das Na des Natriumcamphers sofort von der OH-Gruppe des Aldehyds gebunden wurde. Bei der Einw. von β -Äthoxy- α -naphthaldehyd (F. 115°) auf Natriumcampher in Ggw. von Toluol entsteht unter Wärmeentw. *Äthoxynaphthalcampher*, $C_{23}H_{26}O_2$ (I.). Weiße, glänzende, stark lichtbrechende, hexagonale Krystalle, F. 100°, wl. in k., ll. in h. A., Bzl., Ä. und Eg., $[\alpha]_D = +121,13^\circ$ (in A., $p = 5,32$), wird durch einige Tropfen konz. H_2SO_4 blutrot gefärbt, welche Färbung auf Zusatz von W. verschwindet. — Durch Einw. von Na-Amalgam u. A. geht der Äthoxynaphthalcampher in das *Reduktionsprodukt*, $C_{23}H_{28}O_2$ (II.), F. 112°, $[\alpha]_D = +52,8^\circ$, über. — Aus



β -Methoxy- α -naphthaldehyd u. Natriumcampher entsteht der korrespondierende *Methoxynaphthalcampher*, $C_{22}H_{24}O_2$, hexagonale Krystalle, F. 78°, $[\alpha]_D = +119,86^\circ$ und aus diesem durch Na-Amalgam und A. das entsprechende *Reduktionsprodukt*, $C_{22}H_{26}O_2$, F. 96°, $[\alpha]_D = +51,8^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 43—45. [1/7.*]) DÜSTERB.

A. Haller u. J. Minguin, *Über neue Derivate des Benzylcamphers und Benzylidencamphers*. Die B. der beiden SS. I. u. II. aus Monobrombenzylcampher erfolgt

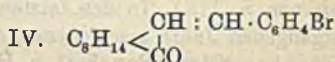
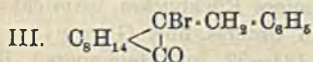


leichter, wenn man an Stelle des alkoh. Kalis (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1362; C. 1900. II. 96) alkoh. NH_3 auf letzteren einwirken läßt. Man dampft ein, nimmt mit W. wieder auf, säuert durch H_2SO_4 an und läßt den Nd. aus einem Ä.-PAe.-Gemisch krystallisieren, wodurch die S. II. ziemlich leicht von der anderen getrennt wird. — Durch Einw. einer Lsg. von HBr in Eg. auf die Benzylidencampholsäure (I.) entsteht die *Phenylbromhomocampholsäure*, $COOH \cdot C_8H_{14} \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, harte, weiße Krystalle, F. 135°, $[\alpha]_D = +44,8^\circ$ (in Toluol), l. in A., Bzl. und Ä.,

regeneriert beim Erhitzen mit einer HBr-Lsg. in Eg. auf 100° die Phenyloxyhomocampholsäure (II.), geht bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in ein Gemisch der SS. I. und II. über.

Werden 40 g Rechtsbenzylcampher, gel. in 100 g CS₂, auf dem Wasserbade mit 26 g Brom bis zum Aufhören der HBr-Entw. erhitzt, so entstehen gleichzeitig 2 *stereoisomere Brombenzylcampher* (III.). Der eine krystallisiert aus einem A.-Ä.-Gemisch in orthorhombischen Prismen, F. 94–95°, $[\alpha]_D = +61^\circ$ (in A.), regeneriert durch alkoh. Kali oder durch längeres Erhitzen auf seinen F. Benzylidencampher, reagiert mit HBr bei 100° nicht, liefert bei der Reduktion mittels Zn u. HCl in Ggw. von A. Benzylcampher. Das andere Isomere ist anfangs zähflüssig, erstarrt aber nach einiger Zeit zu Krystallen eines anderen Systems, F. 90–91°, $[\alpha]_D = +20^\circ$ (in A.), verhält sich gegenüber alkoh. Kalilauge und beim Erhitzen wie sein Isomeres.

Läfst man auf 40 g Benzylcampher, gel. oder nicht gel., 52 g Brom einwirken, so erhält man ein zähflüssiges, nicht krystallisierendes Prod., welches bei der Behandlung mit sd. alkoh. Kalilauge ein Gemisch von o- u. p-Brombenzylidencampher (IV.) liefert. p-Brombenzylidencampher, orthorhombische Prismen, F. 129–130°,



$[\alpha]_D = +315^\circ$ (in Toluol), wl. in k. A., sl. in Bzl., liefert bei der Oxydation mittels KMnO₄ Camphersäure und p-Brombenzoesäure und bei der Einw. von mit HBr gesättigtem Eg. ein zähflüssiges Prod., welches durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder mit einer HBr-Eg.-Lsg. auf 100° die p-Bromphenyloxyhomocampholsäure, COOH·C₆H₄·CH₂·CH(OH)·C₆H₄Br, F. 100°, $[\alpha]_D = +57,3^\circ$ (in Toluol), entstehen läfst. o-Brombenzylidencampher, monokline Prismen, F. 105°, $[\alpha]_D = +283^\circ$, liefert bei der Oxydation mittels KMnO₄ Camphersäure und o-Brombenzoesäure. Diese beiden Brombenzylidencampher entstehen gleichfalls aus Brombenzylcampher (III.) durch Einw. von Br und Behandeln des Reaktionsprod. mit alkoh. Kalilauge. Demnach bilden sich bei der direkten Bromierung des Benzylcamphers Dibromverb. von der

Zus. $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$, die darauf unter dem Einfluß des alkoh. Kalis HBr verlieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 79–84. [8/7.*]) DÜSTERBEHN.

Rudolf Hefelmann, *Terpenfreie ätherische Öle*. Vf. bespricht eingehend die Vorzüge der terpenfreien vor den einfachen ätherischen Ölen für Pharmazie und Parfümerie: gesteigerte Intensität, gröfsere Haltbarkeit, bessere Löslichkeit u. konstantere Zus. (Pharm. Ztg. 46. 580–82. 20/7. Dresden.) HESSE.

Zwei neue ätherische Öle. *Convallariablätteröl*. Die Blätter von Convallaria majalis geben, mit Dampf destilliert, 0,058% äther. Öl von grünlichbrauner Farbe und angenehmem aromatischem Geruch. F. 40,5°; beginnt zu sieden bei 120°. Durch Abpressen u. Lösen in A. werden glänzende, weisse Krystalle gewonnen vom F. 61° und der Zus. C₂₀H₄₀O₅. — *Olivenblätteröl*. Die getrockneten Blätter des Ölbaums geben 0,04% äther. Öl von gelber Farbe und lieblichem Geruch. Konsistenz salbenartig, F. 26,5°. (Pharm. Ztg. 46. 582. 20/7. Nach d. Bericht von HEINR. HAENSEL in Pirna a. E.) HESSE.

H. E. Burgess, *Zwei neue Substanzen im Citronenöl*. Schüttelt man 3–4 l der bei der Dest. des Citronenöls erhaltenen Terpene mit k. Natriumbisulfidlg., so scheidet sich eine krystallinische Verb. in geringer Menge ab, welche bei der Zerlegung auf gebräuchlichem Wege einen Aldehyd von kokosnufsähnlichem Geruch giebt. Kp₁₅. 80–85°. Optische Drehung = +0° 30', Brechungsindex 1,4314 bei 20°.

Beim Schütteln mit Wasserstoffsperoxyd und KOH-Lsg. polymerisiert er sich zu einem festen Körper, welcher aus A. umkrystallisiert werden kann. Der Aldehyd bildet ein Oxim vom F. 35°; bei der Oxydation mit KMnO_4 entsteht eine ölige Säure, von der das Ammonium-, Silber-, Kupfer- und Magnesiumsalz dargestellt wurden. Derselbe Aldehyd ist jedenfalls auch im Orangenöl vorhanden, wurde aber nicht wie beim Citronenöl in den Terpenen gefunden.

Schüttelt man gleiche Mengen Citronenöl und Aceton (je 1 l) und fügt dann 200 ccm W. hinzu, so trennt sich die Fl. in zwei Schichten. Läßt man dann die abgelassene untere Schicht 24 Stdn. lang stehen, so bilden sich in den an der Oberfläche schwimmenden Öltropfen kleine Krystalle, welche sich aus A. + Ä. umkrystallisieren lassen. Die Ausbeute ist sehr gering. Die so erhaltene Verbindung schm. bei 145° und ist wl. in A.; die Lsg. zeigt blaue Fluoreszenz. Die Substanz bildet ein krystallinisches Dibromid und liefert bei der Oxydation Oxalsäure und Kohlensäure. (Proceedings Chem. Soc. 17. 171—72. 3/7.) FAHRENHORST.

Karl Dieterich, *Die ätherischen Öle, Harzkörper und Wachse im Jahre 1900.* (Schluß von S. 115.) In den letzten Kapiteln seines Rückblickes bespricht Vf. die im vergangenen Jahre erschienenen Arbeiten und Unters. über Gummiharze und über Wachs. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 134—37. Juli. Helfenberg) ROTH.

F. R. Japp u. A. N. Meldrum, *Homologe des Anhydracetonbenzils.* Bei Einw. von KOH kondensiert sich Benzil mit Homologen des Acetons der allgemeinen Formeln $\text{CH}_2\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{CHR}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$ u. $\text{CHR}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$ unter

B. von Homologen des Anhydracetonbenzils,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \xrightarrow{\alpha} \text{CH} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\beta} \text{CO} \end{array}$$
 Bei der Be-

nennung dieser Verb. bezeichnen Vf. die CH-Gruppe des Fünfringes als α -, die CH_2 -Gruppe als β -Stellung. Aus Benzil und Methyläthylketon entstehen so α -Methylanhydracetonbenzil, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \xrightarrow{\alpha} \text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\beta} \text{CO} \end{array}$, flache, rautenförmige

Krystalle, F. 118°, und das schon früher (JAPP und BURTON, J. Chem. Soc. London 51. 431; C. 87. 387) dargestellte β -Methylanhydracetonbenzil. Zugleich bildet sich Desylenmethyläthylketon, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \end{array}$, F. 157°, welches

leichter aus dem β -Methylanhydracetonbenzil durch Kochen mit Eg. erhalten wird und beim Erhitzen auf 300—320° wieder in die β -Verb. übergeht.

Vf. weisen nach, daß die früher von JAPP und BURTON aus Benzil und Homologen des Acetons mittels wss. KOH-Lsg. dargestellten Monoalkylhomologen des Anhydracetonbenzils der β -Reihe angehören. Daneben entstehen auch die leichter l. α -Verb., welche früher übersehen wurden; in größerer Ausbeute werden sie bei Anwendung von alkoh. KOH-Lsg. erhalten. Alle α -Verb. bilden bei Einw. von Benzaldehyd und alkoh. KOH-Lsg. Benzylidenderivate.

Bei Behandlung von α -Methylanhydracetonbenzil mit Benzil und alkoh. KOH entsteht α -Methylanhydracetondibenzil, $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Die Verb. ist dimorph und bildet Nadeln vom F. 185° u. warzige Krystalle vom F. 194°. Sie wurde erhalten in Form des komplexen K-Salzes $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4 \cdot \text{K} \cdot \text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Das Na-Salz entsteht direkt aus Benzil und Methyläthylketon durch alkoh. Lsg. von Natriumäthylat. α -Methylanhydracetondibenzil wird beim Kochen mit A. und H_2SO_4 äthyliert unter B. der Verbindung $\text{C}_{32}\text{H}_{28}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}_3$, Nadeln, F. 250°.

Durch kurzes Kochen mit HJ gehen α - und β -Methylanhydracetonbenzil über

in *Methyldiphenylcyclopentenon*, $C_{19}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CH(CH_3) \\ C_6H_5 \cdot C \text{---} CH_2 \end{matrix} > CO$, schwach gelbe Prismen oder Platten, F. 77–78°. Phenylhydrazon, $C_{24}H_{22}N_2$, F. 145–152°. Kocht man die α -Verb. aber 5 Stdn. mit HJ und rotem Phosphor, so geht das zunächst gebildete Methyldiphenylcyclopentenon über durch weitere Reduktion in 1-Methyl-2,3-diphenylcyclopentan (JAPP und MURRAY, J. Chem. Soc. London 71. 153; C. 97. I. 638).

Beim Kochen mit Eg. oder starker H_2SO_4 liefert α -Methylanhydracetonbenzil ein *Dehydrirungsprodukt*, $C_{36}H_{28}O_2$, F. 230° unter Gasentw. Dieselbe Verb. entsteht aus dem β -Isomeren beim Erhitzen mit Ameisensäure. Es wurden ferner noch folgende Verbb. dargestellt: *Benzyliden- α -methylanhydracetonbenzil*, F. 225°. — *α -Desylenäthyläthylketon*, $C_{19}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5 \\ C_6H_5 \cdot C \text{---} O \end{matrix}$, F. 128°, geht beim Erhitzen in α - β -Dimethylanhydracetonbenzil über. — *β - β -Dimethylanhydracetonbenzil*, F. 181°. — *α -Äthylanhydracetonbenzil*, F. 114°. Benzylidenderivat, F. 178°. — *α - β -Trimethylanhydracetonbenzil*, F. 131°. — *α -Propylanhydracetonbenzil*, F. 89°. Benzylidenderivat, F. 166°. — *β -Propylanhydracetonbenzil*, F. 152°. — *α - β -Diäthylanhydracetonbenzil*, F. 113–114°. — *α -Amylanhydracetonbenzil*, F. 57°. Benzylidenderivat, F. 156°. Die den α -Verbb. entsprechenden nicht aufgeführten β -Verbb. sind schon früher (JAPP und BURTON, l. c.) dargestellt worden. Vff. sind mit der Unters. der Oxydationsprodd. der Methylanhydracetonbenzile beschäftigt. (Proceedings Chem. Soc. 17. 174–76. 3/7.) FAHRENHORST.

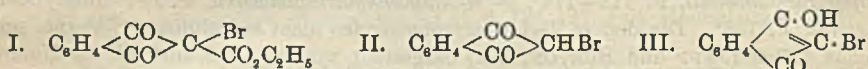
F. S. Kipping u. G. Clarke, *α -Amido- β -methylhydrinden*. Vff. haben α -Amido- β -methylhydrinden dargestellt, um durch das Studium seiner Salze mit optisch-aktiven SS. vielleicht eine Aufklärung über das merkwürdige Verhalten des Hydrindamins (KIPPING, J. Chem. Soc. London 77. 861; KIPPING u. HALL, J. Chem. Soc. London 79. 442; C. 1900. I. 767; II. 477; 1901. I. 742. 1008) zu erhalten.

β -Methylhydrindon, $C_6H_4 \langle \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_3$, entsteht leicht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α -Methylhydrozimmtsäurechlorid. Man erhält ca. 70–80% der theoretischen Ausbeute, also weit bessere Resultate als bei der von MILLER und RHODE angewandten Methode der Behandlung der S. mit konz. H_2SO_4 . *β -Methyl- α -hydrindoxim* bildet Oktaëder vom F. ca. 103°. Durch Reduktion des Oxims mit Natriumamalgam in verdünnter Essigsäure erhält man *α -Amido- β -methylhydrinden*, $C_{10}H_{13}N = C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH(NH_2) \end{matrix} \rangle$, eine dem Hydrindamin sehr ähnliche Verb. Da diese Base zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, muß sie aus vier optisch verschiedenen Formen bestehen und bei der Vereinigung mit optisch-inaktiven SS. zwei Reihen Salze geben.

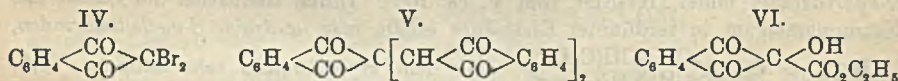
In der That läßt sich das Chlorhydrat durch fraktionierte Krystallisation aus W. in zwei Salze zerlegen, welche jedenfalls die Salze der beiden äußerlich kompensierten $\left(\begin{matrix} + & - \\ + & + \end{matrix} \right)$ Basen sind. Das eine Salz ist wl. und bildet lange Nadeln vom Zersetzungspunkt ca. 252°, das andere ist ll., und zers. sich bei ca. 225°. Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{13}N)_2PtCl_6 + 2H_2O$, des wl. Chlorhydrats bildet gelbe Platten vom Zersetzungspunkt ca. 192°, das Benzoylderivat seidenglänzende Nadeln vom F. 169°. Das Chloroplatinat des ll. Salzes ist wasserfrei und zers. sich bei ca. 202°, das Benzoylderivat schm. bei ca. 138°.

Das Sulfat des α -Amido- β -methylhydrindens bildet breite, durchsichtige Prismen und läßt sich durch fraktionierte Krystallisation nicht in verschiedene Salze zerlegen. Vff. setzen die Unters. fort. (Proceedings Chem. Soc. 17. 181–82. 3/7.) FAHRENHORST.

L. Flatow, *Über die Einwirkung von Brom und Chlor auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester*. Die folgenden Verss. wurden im Anschluss an die Arbeit von LIEBERMANN u. FLATOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2433; C. 1900. II. 905) über die Einw. von Jod auf den gleichen Ester ausgeführt. — Lässt man Brom auf in CS₂ suspendierten Na-Diketohydrindencarbonsäureester reagieren, so scheiden sich wasserklare, CS₂-haltige Krystalle des *Bromdiketohydrindencarbonsäureesters* (I.) ab, die an der Luft leicht verwittern; aus absol. A. erhält man ll. Krystalle vom F. 72 bis 75°; durch Fällen der alkoh. Lsg. mit W. bilden sich H₂O-haltige Krystalle, die sich innerhalb weniger Tage zers. und bei ca. 80° unter heftiger CO₂-Entw. in Bromdiketohydrinden (vgl. unten) übergehen. Durch Kochen mit verd. Natronlauge liefert der bromhaltige Ester, unter gleichzeitiger B. von Bromoform, Natriumdiketohydrindencarbonsäureester zurück. In ähnlicher Weise liefert der bromhaltige Ester mit KJ unter Abscheidung von Jod das entsprechende K-Salz. — *Monobromdiketohydrinden* (II.) erhält man aus Verb. I. am besten durch Kochen der konz. alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge W. bis zur Beendigung der CO₂-Entw.; derbe Krystalle aus absol. A.; F. 119—120°; in k. Alkalien mit roter Farbe l. — Diese von ZINCKE u. GERLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2395), sowie von ROSER und HASELHOFF (LIEBIG's Ann. 247. 149) als *Bromoxyindon* (III.) formulierte Substanz liefert, wie



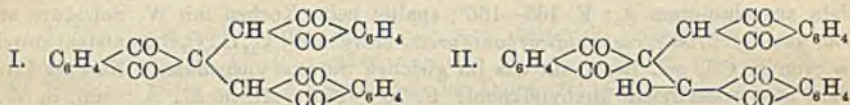
auch der Ester I., durch Kochen mit der zehnfachen Menge W., bis eine plötzliche gelbe Trübung der Fl. eintritt, *Dibromdiketohydrinden* (IV.); Krystalle aus Eg.; F. 177—179°. — Wird das Kochen mit W. weiter fortgesetzt, so reagiert das Dibromderivat mit gleichzeitig entstandenem α - γ -Diketohydrinden unter B. von *Trisdiketohydrinden* (V.). Die gleiche Verb. (vergl. LIEBERMANN, FLATOW, l. c.) erhält man durch kurzes Kochen von Dibrom-, Dijod- oder Monobromdiketohydrinden mit α - γ -Diketohydrinden und Na-Alkoholat in A. — Beim Einleiten von Chlor in eine erkaltete wss. Lsg. von Na-Diketohydrindencarbonsäureester bildet sich der *Chlordiketohydrindencarbonsäureäthylester*, C₁₂H₂O₄Cl; zolllange Nadeln aus A.; F. 72—74°; ll. in organischen Solvenzien; wl. in W.; verhält sich gegen KJ wie die Bromverb., ist aber gegen sd. W. und verd. SS. sehr beständig. — Liefert durch Kochen mit $\frac{1}{4}$ -normaler Natronlauge *Oxydiketohydrindencarbonsäureäthylester* (VI.); Nadeln aus



A.; F. 120°; in Alkalien mit bald verschwindender gelber Farbe l.; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. intensiv violett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2145—49. 6/7. [26/6.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule Berlin.)
STELZNER.

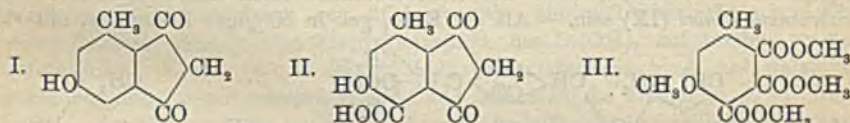
C. Liebermann u. J. Landau, *Über das Oxytrisdiketohydrinden*. Durch Kochen des *Trisdiketohydrindens* (I.), welches sie bei der Einw. von Jod auf Na-Diketohydrindencarbonsäureester gewannen (vgl. auch das voranstehende Ref.), mit Kali erhielten LIEBERMANN und FLATOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2433; C. 1900. II. 905) ein rotes, goldglänzendes K-Salz, das bei der Zerlegung mit SS. eine rote, in W. l. S. ergab. Die S. besitzt für die Erforschung der Konstitution der Karminsäure ein größeres Interesse u. wurde deshalb näher untersucht. Durch Umkrystallisieren aus wenig Eg. geht sie in honiggelbe Blättchen über, die nach nochmaligem Umkrystallisieren fast farblos sind und bei 225—228° unter Zers. schm. Sie l. sich in Alkalien, Ammoniak und wss. Pyridin mit tief gelbroter Farbe; aus diesen Lsgg. fällen SS. die ursprüngliche rote S. als tiefrotes Pulver vom F. 218—219° unter

Zers., das in w. W. ll., in Chlf. sl. ist, während die gelbe Substanz in Wasser unl., in Chloroform sehr wenig löslich ist. Andererseits l. sich die gelbe Säure in Aceton weit leichter als die rote S.; verdunstet man eine Acetonlsg. der roten S., so erhält man die gelbe Modifikation. Im Gegensatz hierzu geht die gelbe S. durch Kochen mit sehr verd. Essigsäure, sowie durch Zufügen von A. zu ihrer Chlf.-Lsg. in die rote S. über. Letztere färbt Wolle orange u. von den oxydischen Beizen die Chrombeize ganz schwach orange an. — Die rote u. die gelbe S. besitzen die Formel $C_{17}H_{14}O_7$, eines *Oxytrisdiketohydrindens* (II.); die Verschiedenheiten der beiden Substanzen

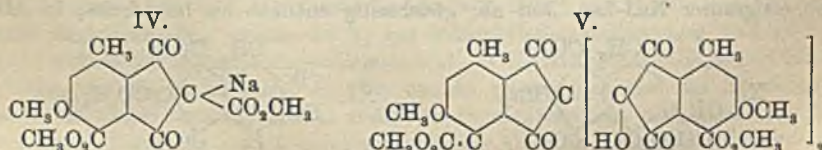


dürften auf Tautomerie zurückzuführen sein. — Schüttelt man Trisdiketohydrinden mit $\frac{1}{10}$ -n. Kali, so bildet sich bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Alkali das Dinatriumsalz des Trisdiketohydrindens; bei Anwendung von stark überschüssigem Kali und bei Zutritt von Luft entsteht dagegen das rote, goldglänzende K-Salz, welches jetzt als *Dikaliumverbindung* des *Oxytrisdiketohydrindens*, $C_{17}H_{12}O_7K_2$, erkannt wurde. Durch Kochen von Trisdiketohydrinden mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge oder wss. Sodalsg. erhält man das von GABRIEL und LEUPOLD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1272. 2436; C. 98. II. 95. 188) seiner Konstitution nach aufgeklärte *Isoäthindiphtalid* (*Dioxynaphtacenchinon*), $C_{16}H_8 \begin{array}{l} \diagup \text{C(OH)-C-CO} \\ \diagdown \text{C(OH)-C-CO} \end{array} C_6H_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2149—52. 6/7. [26/6]. Org. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

C. Liebermann und J. Landau, *Über Karminonverbindungen*. Die bisher angeführten Unters. über die Ketohydrindenderivate der Kochenillesäure (J. LANDAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2442. 2446; C. 1900. II. 907. 908; LIEBERMANN, FLATOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2433; C. 1900. II. 905; vgl. auch die beiden voranstehenden Rff.) haben den Nachweis erbracht, daß sich diese Verbb. völlig analog denjenigen aus dem Phtalsäureester verhalten; die im Nachfolgenden beschriebenen Verss. bringen hierfür neue Bestätigungen. Um die Bezeichnung der in Rede stehenden Substanzen zu vereinfachen, schlagen die Vff. für den Komplex I. den Namen *Karminon* vor; das *Kochenillesäurediketohydrinden* (II.) wäre demnach als *Karminoncarbonsäure* aufzufassen. — Die Darst. des *Kochenillesäuretetramethylesters* (*m-Kresol-4,5,6-tricarbonsäuretetramethylester*); (III.) vollzieht sich weit besser als nach dem früheren

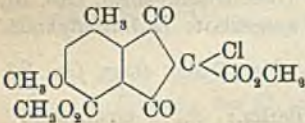


Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2444), wenn man eine trockne Mischung von 1 Mol.-Gew. Kochenillesäure, 3—4 Mol.-Gew. Silberoxyd und überschüssigem Jodmethyl 25 Stunden auf 100° erhitzt. Die Ausbeute erreicht dann 80% der Theorie. — Die Einw. der Halogene auf den *Natriumkarminondicarbonsäuretrimethylester* (IV.) führt zu Verbb., welche den von FLATOW (siehe oben) aus Natriumdiketohydrindencarbon-

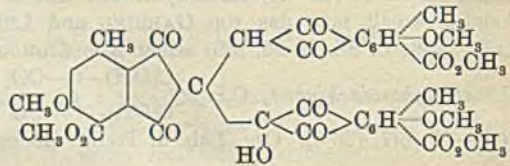


säureester erhaltenen völlig entsprechen. Als zu einer 60–80° w. Lsg. von 2 g des Na-Salzes in 500 ccm W. langsam 0,8 g Jod hinzugefügt wurden, entstand der *Di-oxytriskarminoncarbonsäuredimethylester* (V.); weißes Pulver aus Bzl. + Lg.; zers. sich unscharf bei ca. 175°; sl., außer in W. und Lg.; in k. Alkali mit gelber Farbe l., welche durch Schütteln der h. Lsg. mit Luft kochenillertrot wird; aus diesen Lsgg. fallen SS. ein rotes (Oxydations-)Prod., das in W. mit roter Farbe l. ist, Wolle rosa und Chrombeize schwach rosenrot färbt. — Durch Einleiten von Chlor in eine k. wss. Lsg. des Esters IV. bildet sich *Chlorkarminondicarbonsäuretrimethylester* (VI); Nadeln aus absolutem A.; F. 165–166°; spaltet beim Kochen mit W. Salzsäure ab. — Der analoge *Bromkarminondicarbonsäuretrimethylester*, C₁₅H₁₃O₄Br, entsteht durch Einw. von in CS₂ gel. Brom auf das im gleichen Solvens suspendierte Na-Salz III.; Nadeln aus wasserfreiem Methylalkohol; F. 168–170°; zll. in A., Ä.; unl. in W.; wird von W. leicht zers.; liefert, wie β-Brom-α,γ-diketohydrinden-β-carbonsäureester, mit NaJ unter Jodabscheidung die Na-Verb. IV. zurück. — Wird durch 5-stündiges Erhitzen mit dem 80-fachen Gew. gleicher Vol. Methylalkohol und W. im Rohr auf 100° in den *Oxytriskarminoncarbonsäuredimethylester* (VII.) übergeführt; weißes Pulver aus Bzl. + Lg.; zers. sich bei 275–276°; l. sich in k. Alkali mit braungelber

VI.



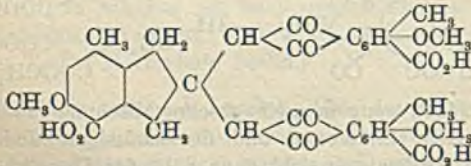
VII.



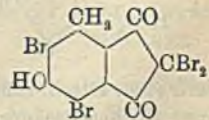
Farbe; durch Kochen mit konz. Alkali entsteht eine kochenillerte Lsg.; aus welcher SS. die *Oxytriskarminonmethylester-carbonsäure* (VIII.) als roten, bald verblassenden Nd. abscheiden, der, frischgefällt, in k. W. mit schön roter Farbe l. ist, sich nach dem Trocknen aber auch in sd. W. nicht mehr völlig l.; färbt Wolle rötlich, Chrombeize äußerst schwach rosa. Existiert wie das Oxytrisdiketohydrinden, (vgl. das voranstehende Ref.) auch in einer gelblichen, vermutlich tautomeren Modifikation; letztere bildet sich beim Verdunsten einer Acetonlsg. der roten Verb. über W. und geht durch Lösen in W. oder verd. Alkali wieder in die rote Form über.

Die weitere Bromierung des Bromkarminondicarbonsäuretrimethylesters war deshalb von Interesse, weil hierbei dem α- und β-Bromkarmin nahestehende Substanzen erhalten werden konnten, denn das α-Bromkarmin dürfte nichts anderes als ein *Tetrabromkarminon* (IX) sein. — Als der Ester, gel. in 50%iger Essigsäure, mit viel

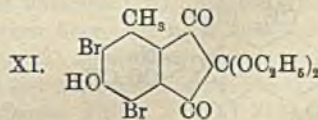
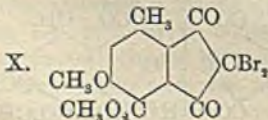
VIII.



IX.



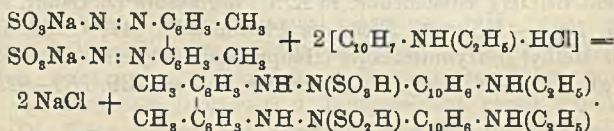
Brom 5–10 Minuten gekocht wurde, entstand der *Dibromkarminoncarbonsäuredimethylester* (X.); glänzende Nadeln aus verd. Essigsäure; F. 141–143°; scheidet aus alkoh.-essigsaurer NaJ-Lsg. Jod ab; gleichzeitig entsteht ein bromfreies, in Alkali



mit roter Farbe l. Prod. — In ähnlich leichter Weise sind auch 2 Bromatome des α -Bromkarmins (in beiden Fällen wohl die in der β -Stellung des Diketohydrindringes austauschbar. Als die alkoh. Lsg. mit trockenem Ag_2O 1 Stunde gekocht wurde, liefs sich aus dem mit verd. Salpetersäure angesäuerten Filtrat vom AgBr *Dibromdiäthoxykarmin* (XI.) fällen; gelbe Nadeln; F. 182—184°; in h. Alkali und Soda mit gelber Farbe l.; färbt Wolle schwach gelblich, Beizen jedoch nicht an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2153—63. 6/7. [26/6]. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.)

STELZNER.

A. Seyewetz und Blanc, *Über eine nicht färbende Verbindung des Natriumtetrazotolylsulfits mit Äthyl- β -naphthylamin und ihre Umwandlung in einen Farbstoff*. Zur Erzielung einer guten Ausbeute bei der Darst. des *Natriumtetrazotolylsulfits*, $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$, ist es nötig, das Dreifache der theoretischen Menge an Natriumsulfit zu verwenden. Mischt man eine was. Lsg. dieser Verb. (1 Mol.) mit einer schwach angesäuerten Lsg. von Äthyl- β -naphthylaminchlorhydrat (2 Mol.), so scheidet sich ein orangegelbes Öl ab, das beim Rühren mit etwas k. A. krystallinisch wird:



Orangegelbe Krystalle aus 30%ig., nicht über 80° h. A., zers. sich bei 160°, ohne zu schm., unl. in k., swl. in h. W., zl. in k., noch leichter in h. A., unl. in Ä., Bzl. und Chlf. Verd. SS. entwickeln in der Hitze, konz. SS. bereits in der Kälte SO_2 , ohne dafs gleichzeitig Farbstoffbildung eintritt, Alkalien rufen in der alkoh. Lsg. Ndd. der in W. und A. swl. Alkalisalze hervor.

Wird diese nicht färbende Verb. mit A. 6—7 Stunden am Rückfluskühler gekocht, so verliert sie SO_2 und W. und geht in den Farbstoff $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ über. Rotes Pulver, zers. sich bei 150°, ohne zu schm., unl. in k., swl. in h. W., zl. in A., wl. in Ä., ll. in Aceton, Eg., unl. in verd. SS.; konz. SS. liefern violette bis blaue Lsgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 38—41. [1/7.*].)

DÜSTERBEHN.

N. Kromer, *Über die Bildung von α -Methyl- β -oxybuttersäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, bei der Einwirkung von Baryhydrat auf Jalapin*. — Entfernt man aus dem mittels Dampfdest. von flüchtigen SS. (Methyläthyllessigsäure und Tiglinsäure) befreiten angesäuerten Einwirkungsprod. des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf Jalapin, (vergl. Z. Österr. Apoth.-V. 49. 437; C. 95. II. 449), die entstandene in Ä. unl. Jalapinsäure durch Behandlung mit wasserfreiem Ä. und behandelt die hierbei in Ä. gel. SS. mit BaCO_3 , so erhält man ein in 90%ig. A. swl., nadelförmig krystallisierendes und ein in A. l. amorphes, gelbes Bariumsalz. Das in A. swl. Ba-Salz giebt mit H_2SO_4 zers. die fl. α -Methyl- β -oxybuttersäure. Der Äthylester, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$, ist eine angenehm riechende Fl., Kp. 176—180°, ll. in A. u. Ä., zl. in h. W., die mit PCl_5 in Tiglinsäureester übergeht. Die Methyloxybuttersäure geht ebenfalls durch Erhitzen auf 200° oder bei Ggw. von verd. H_2SO_4 oder mit HJ zers. in W. und Tiglinsäure über. — Die andere in A. l. amorphe Bariumverb. liefert, mit H_2SO_4 zers., eine gelbe, sauer reagierende Fl., welche zu $\frac{1}{4}$ aus α -Methyl- β -oxybuttersäure und zu $\frac{3}{4}$ aus dem α -Methyl- β -oxybuttersäureesteranhydrid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, ll. in Chlf., A., Eg. besteht. Beim Verseifen des Esteranhydrids mit alkoh. KOH entsteht das in Blättchen krystallisierende Kaliumsalz der α -Methyl- β -oxybuttersäure. — Vf. folgert aus seinen Unterss., dafs beim Verseifen von

Jalapin zuerst Methyläthyllessigsäure abgespalten wird, welche mit dem überschüssig angewandten Ba(OH)₂ zum Teil in α -Methyl- β -oxybuttersäure übergeht; letztere S. zerfällt dann weiter beim Erhitzen in W. und Tiglinsäure. — (Arch. der Pharm. 239. 373—84. 6/7. [15/6.])
v. SODEN.

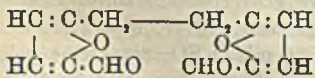
N. Kromer, *Über den Essigsäureester des Jalapins und der Jalapinsäure.* — (Vgl. vorst. Ref.) — Jalapin kann als der Trimethyläthylacetylerester der Jalapinsäure, C₈₄H₈₈(C₂H₅O)₃O₂₀, die Jalapinsäure, C₃₄H₆₆O₂₀, als Glucosidjalapinsäure aufgefaßt werden. Beide Substanzen lassen sich mit der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (5ständiges Erhitzen auf 135° — Rohr) acetylieren. — *Pentaacetyljalapin*, C₈₄H₅₈(C₂H₅O)₃(CH₃CO)₅O₂₀, gelbe, amorphe M., Löslichkeit u. physikalische Eigenschaften analog denen des Jalapins. *Dekaacetyljalapinsäure*, C₃₄H₆₆(CH₃CO)₁₀O₂₀, hellgelbe, in seidenglanzende Fäden ausziehbare M., unl. in W. In den Acetylderivaten dürfte die drastische Wirkung der Ausgangsprod. auf den Darm verstärkt sein. — (Arch. der Pharm. 239. 384—88. 6/7. [15/6.])
v. SODEN.

N. Kromer, *Notiz zur Kenntnis der Purginsäure.* Die durch Spaltung des Convolvulins mit Ba(OH)₂ entstehende, in Ä. l. Purginsäure (Z. Österr. Apoth.-V. 49. 520; C. 95. II. 790. — HÖHNEL, Arch. der Pharm. 234. 647; C. 97. I. 418) ist ein Gemisch von α -Methyl- β -oxybuttersäure (Hauptbestandteil) mit dessen Esteranhydrid, C₁₀H₁₈O₅. (Vgl. die vorst. Ref.). — (Arch. der Pharm. 239. 389—92. 6/7. [15/6.])
v. SODEN.

W. A. H. Naylor und **C. S. Dyer**, *Oroxylin.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 307.) Zur Darst. des *Oroxylin*s extrahiert man die Rinde von *Oroxylum indicum* mit 90% A., konz. die Lsg. u. gießt sie in die achtfache Menge W., wobei sich Oroxylin neben Wachs, Fett u. Harz abscheidet. Die Fällung wird mit W. gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der fremden Bestandteile erst mit Chlf., dann mit Äther und zuletzt mit PAe. extrahiert. Das zurückbleibende Oroxylin wird aus verd. A. umkrystallisiert. Es bildet goldgelbe Nadeln vom F. 225° ll. in A., zl. in Ä., wl. in Chlf., unl. in Wasser. (J. Chem. Soc. London 79. 354—56. 3/7.)
FAHRENHORST.

H. J. H. Fenton u. **M. Gostling**, *Derivate des Methylfurfurals.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 123.) *Chlormethylfurfural*, C₆H₅O₂Cl = CHO·C₄H₃O·CH₂Cl, entsteht bei der Einw. von HCl auf Ketohehexosen u. Cellulose. Das Chloratom ist sehr leicht beweglich. Die Lsg. in konz. Essigsäure giebt mit Phenylhydrazinacetat eine gelbe Fällung, welche von Bzl. oder Ä. nur zum Teil gel. wird. Aus diesen Lsgg. fällt PAe. eine orangegelbe, flockige Verb. vom F. 118—120°. Aus der Chlorverb. erhält man leicht 5-Methylfurfural, indem man sie mit einer konz. Lsg. von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure über Nacht stehen läßt, die Mischung mit Na₂CO₃ neutralisiert, im Dampfstrom destilliert und das Destillat mit Ä. ausschüttelt. *Acetoxymethylfurfural*, C₈H₉O₄ = CHO·C₄H₃O·CH₂·O·CO·CH₃, *Benzoxymethylfurfural*, C₁₃H₁₀O₄ = CHO·C₄H₃O·CH₂·O·CO·C₆H₅, entstehen aus der Chlorverb. durch Silberacetat, bezw. -benzoat. Beide bilden farblose Prismen. — *Difurfuryläthandialdehyd*, C₁₂H₁₀O = (s. nebensteh. Formel) aus Brommethylfurfural durch Kochen mit fein verteiltem Ag in Bzl.-Lsg. bildet farblose Prismen, sl. in Eg., ll. in Bzl., wl. in W. Sublimiert bei höherem Erhitzen.

Der Aldehyd wird durch Silberoxyd oxydiert zur *Difurfuryläthandicarbonsäure*, C₁₂H₁₀O₆ = COOH·C₄H₃O·CH₂·CH₂·C₄H₃O·COOH, kleine Prismen aus A., schm. unter Zers., ll. in A. und Alkalien, unl. in W. und Bzl. Ba-Salz, C₁₂H₈O₈Ba. Platten, ll. in h. W. Liefert beim Erhitzen mit Ätzkalk ein krystallisierendes Öl, wahrscheinlich Difurfuryläthan.



Bei Einw. von SO_2 auf das Chlor- oder Acetoxymethylfurfural entsteht dieselbe *Verbindung*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$, welche Vf. früher aus dem Brommethylfurfural erhalten haben. Diese Verb. ist entweder Methylfural, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_3$, oder besitzt die Ketoaldehydformel, $\text{CHO} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_3$. Sie reagiert mit 2 Mol. Phenylhydrazin unter B. eines Hydrazons, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$, welches sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe löst. Letztere geht durch MnO_2 in blau über. (J. Chem. Soc. London 79. 807—16. 3/7.)

FAHRENHORST.

Arthur Binz, *Reduktion des Indigos in einem wasserfreien Medium*. Indigo (1 g) in sd. Naphtalin (50 g) gelöst, wird durch Zinkstaub (5 g) in sauerstoffreier Atmosphäre zu einer smaragdgrünen Substanz reduziert. Auch bei Verwendung vollkommen getrockneten Zinkstaubes tritt dieselbe Rk. ein; da ferner durch besondere Verss. gezeigt wurde, daß Zinkstaub mit Naphtalin keinen Wasserstoff entwickelt, ist der Eintritt der Reduktion auf das Metall zurückzuführen. Dieselbe Rk. erhält man, wenn auch langsamer, mit Zinkamalgam, nicht aber mit Zinkfeile. Extrahiert man die Schmelze mit sd. Naphtalin in einer SOXHLER'schen Hülse unter Luftabschluß, so läuft das Naphtalin zuerst tief grün, dann fast farblos ab, enthält aber immer noch eine Substanz, die bei Luftzutritt Indigo abscheidet und erst durch tagelange Einw. des Naphtalins vollkommen ausgezogen wird. Aus dem Naphtalin läßt sich ein beträchtlicher Teil des angewandten Indigos neben Zinkoxyd abscheiden. Um festzustellen, welches das in Naphtalin l. Reduktionsprod. sei, untersuchte Vf. das Verhalten von trockenem Indigweiß u. Indigweißzink gegen Naphtalin. *Indigweißs.* Darst. Die Küpe wird mit S. ausgefüllt und mit Benzaldehyd geschüttelt; dabei entsteht eine grüne Additionsverb., die sich auf Thon trocken läßt. Sie verliert an der Luft langsam, mit Pae. extrahiert schnell, Benzaldehyd und hinterläßt Indigweiß als staubtrockenes, sich langsam bläuendes Pulver. In W. mit gelber Farbe etwas l. Wird durch schm. Naphtalin fuchsinrot gelöst und in eine Substanz verwandelt, die nicht wieder in Indigo übergeht u. von BINZ u. RUNG im Küpenschlamm aufgefunden wurde (Färberzeitung 12. 85; C. 1901. I. 1121). — *Indigweißzink*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Zn}$ (?). Darst. aus Indigweißcalcium (Kalkküpe) und verd. sd. Chlorzink- oder Zinkacetatlg. Krystallinische, stark glänzende Blättchen, die sehr oxydabel sind, oder amorpher Nd., der sich teilweise unzersetzt trocken läßt. Zeigt beim Extrahieren mit sd. Naphtalin nach Beseitigung der ersten, stark Indigo haltenden Anteile, dieselben Erscheinungen wie der mit trockenem Zinkstaub reduzierte Indigo. Indigweißzink entsteht ferner durch Eintragen von trockenem Indigweiß und Zinkoxyd in sd. Naphtalin; hierbei tritt auch die grüne Färbung auf. Vf. weist durch besondere Verss. nach, daß Indigweißzink das Hauptprod. der Einw. von Zinkstaub auf Indigo in sd. Naphtalin ist. Bei den Verss. zur Isolierung des Salzes und zur Regenerierung des Farbstoffs wird aber immer ein Teil des Indigweißs zersetzt.

Vf. wendet sich schließlicly gegen einen Angriff von HABER (Z. physik. Ch. 32. 285; C. 1900. I. 578), der die Ansicht von BINZ u. HAGENBACH bekämpft hat, daß das Metall der Kathode bei der elektrolytischen Reduktion auf den Indigo wirkt. Die vorstehende Arbeit bringt einen neuen Beweis, daß Metall direkt mit Indigo in Rk. treten kann. (J. pr. Chem. [2] 63. 497—516. 29/6. [April.] Bonn.) RASSOW.

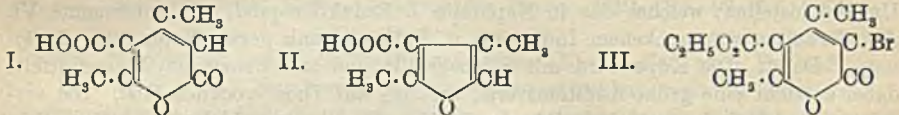
F. R. Japp u. W. Maitland, *Bildung von Carbaxolen, eine vorläufige Mitteilung*. Ebenso wie in E. FISCHER's Synthese der Indole β -Phenanthrol in der Ketoform mit Phenylhydrazin reagiert unter B. von Phenyl- β -phenanthrylcarbazol (s. JAPP u. FINDLAY, J. Chem. Soc. London 71. 1117; C. 97. II. 1072) war anzunehmen, daß auch β -Naphtol sich ähnlich verhält. Erhitzt man β -Naphtol mit Phenylhydrazin in Ggw. von etwas Phenylhydrazinchlorhydrat, so entsteht ein *Phenyl- β -naphthyl-*

carbaxol, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} > \text{NH}$, vom F. 134—135°. Mit Phenylhydrazin oder Phenylhydrazin-

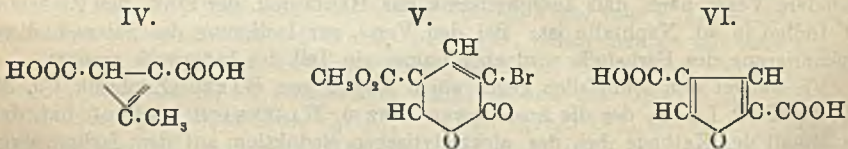
chlorhydrat allein tritt keine Rk. ein. Vf. fanden nun, daß diese Verb. identisch ist mit dem von SCHÖPFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 269; C. 96. I. 600) aus Phenyl- β -naphtylcarbazolcarbonsäure dargestellten Phenyl- β -naphtylcarbazol, für welches er den F. 120° angiebt. Diese Angabe, wie diejenige der Schmelzpunkte des Nitroso-, Acetyl- und Benzoylderivats beruhen auf einem Irrtum SCHÖPFF's. Es schm. vielmehr das Carbazol bei 134—135°, das Nitrosoderivat bei 144—145°, das Acetylderivat bei 149° und das Benzoylderivat bei 189,5°.

Aus α -Naphтол entsteht beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und dessen Chlorhydrat das schon von KYM enthaltene Phenyl- α -naphtylcarbazol vom F. 225,5°, doch geht die Rk. schwieriger von statten als bei dem β -Naphтол. Vf. sind beschäftigt, diese Rk. auf andere Phenole und Arylhydrazine auszudehnen. (Proceedings Chem. Soc. 17. 176—77. 3/7.) FAHRENHORST.

Franz Feist, *Überführung der Cumalinsäure in ein Isomeres der Dehydroschleimsäure*. Wie der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 759) gezeigt hat, wird die Dimethylcumalinsäure (Isodehydracetsäure; I.) von Brom + W. in der Kälte in die 2,4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure (II.; FEIST, MOLZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1766; C. 99. II. 185), ein Isomeres der Pyrotitritsäure, hergeführt; andererseits liefert der Dimethylcumalinsäureäthylester mit Brom ein Monobromderivat (III.),

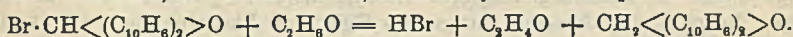


welches durch Kochen mit konz. Kali in Essigsäure und Methyltrimethenyldicarbon-säure (IV.) gespalten wird. — Letztere S. ist das erste Derivat eines ungesättigten Kohlenstoffdreirings; um ev. zum Trimethenyl selbst zu gelangen, wurden die obigen Rkk. auf die Cumalinsäure übertragen. Die Verss. haben jedoch bisher nur zur Gewinnung des Furfuranderivats, der mit der Dehydroschleimsäure isomeren Furfuran-2,4-dicarbon-säure, geführt. — Löst man 5 g Bromcumalinsäuremethylester (V.; v. PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2396; LIEBIG's Ann. 264. 275) in 20 g W. + 10 g Kali, kocht 20 Min., neutralisiert nach dem Abkühlen mit verd. Schwefel-säure, dampft ein, extrahiert mit Aceton, streicht den halbfesten Rückstand der Acetonlsg. auf Thon, wäscht ihn mit Lg. u. krystallisiert aus W. um, so gewinnt man mit nahezu quantitativer Ausbeute die Furfuran-2,4-dicarbon-säure (VI.) in atlas-



glänzenden Blättchen, die bei 266° schm., sublimierbar sind und zum Teil unzers. destillieren. Die in h. W., A., Aceton ll., in k. W., Chlf., CS₂, Eg. zwl., in Ä. und Lg. wl. S. entfärbt Sodapermanganat und Bromwasser sofort, reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. aber nicht; CO₂ aus ihr abzuspalten, gelang nicht. — Ca-Salz, C₆H₂O₂Ca + 3H₂O. Zu Krusten vereinigte Nadelchen. — Ba-Salz, C₆H₂O₂Ba + 4H₂O. Rosettenförmig angeordnete, kurze Nadeln. — Ag-Salz, C₆H₂O₂Ag₂. Feinkrystallin., sehr lichtbeständiger Nd.; wird durch längeres Kochen mit h. W. zers. — Dimethyl-ester, C₂H₅O(COOCH₂)₂, durch Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. der S. gewonnen; glänzende, flächenreiche Prismen aus Methylalkohol; F. 109—110°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1992—96. 6/7. [13/6.] Chem. Inst. d. Univ. Kiel.) STELZNER.

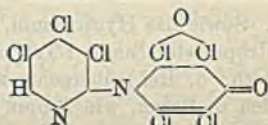
R. Fosse, *Über das Dinaphtoxanthen*. Zur Darst. des *Bromdinaphtoxanthen*, $\text{Br}\cdot\text{CH}\langle(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\rangle\text{O}$, fügt man 1 Mol. Brom zu einer h. Lsg. des Dinaphtoxanthen in Bromoform, destilliert letzteres im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit h. Eg. auf. Schöne rote, grün reflektierende Prismen, im Aussehen an Fuchsin erinnernd, enthalten Krystall-Eg., F. 218—220°, ll. in den verd., wl. in den konz. Halogenwasserstoffsäuren, krystallisieren aus HBr in goldroten Nadeln, die Krystallwasser u. Krystall-HBr enthalten, verbinden sich mit HgCl_2 , HgBr_2 und PtCl_4 . Durch sd. A. wird die Verb. zers., es entstehen HBr, Acetaldehyd und Dinaphtoxanthen:



Wird das Bromdinaphtoxanthen mit NH_3 in alkoh. oder auch wss. Lsg. behandelt, so entsteht das *Bisdinaphtoxanthenamin*, $\text{O}\langle(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\rangle\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}\langle(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\rangle\text{O}$, glänzende Krystalle aus Chlf., F. 230° unter Zers., wird durch HBr zu NH_4Br und Bromdinaphtoxanthen, durch HCl zu NH_4Cl u. *Chlornaphtoxanthen*, $\text{Cl}\cdot\text{CH}\langle(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\rangle\text{O}$, zers. Letztere Verb. entsteht auch durch direkte Einw. von Cl auf Dinaphtoxanthen, schöne rote Nadeln, F. 150°, wird durch sd. A. in HCl, Acetaldehyd und Dinaphtoxanthen zers., verbindet sich mit HgCl_2 , HgBr_2 u. PtCl_4 ; die Pt-Verb. besitzt die Zus. $\text{PtCl}_4 + 2[\text{Cl}\cdot\text{CH}\langle(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\rangle\text{O}]$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 100—2. [8/7.*].)

DÜSTERBEHN.

W. J. Sell und F. W. Dootson, *Die Chlorderivate des Pyridins*. Teil VII. *Einige Kondensationsprodukte*. (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s.

S. 128.) *Verbindung* $\text{C}_{10}\text{HO}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$,  entsteht aus der

Verb. $\text{C}_{10}\text{HON}_2\text{Cl}_2$ durch Einw. von 80%iger H_2SO_4 . Würfel aus Eg., F. 146 bis 147°. (J. Chem. Soc. London 79. 899—905. 3/7. Cambridge. Univ.-Lab.) FAHRENH.

H. G. Madan, *Über die kolloidale Form des Piperins mit besonderer Berücksichtigung ihrer optischen Brechung und Dispersion*. (J. Chem. Soc. London 79. 922—27. 3/7. — C. 1901. II. 130.) FAHRENHORST.

A. Astruc, *Wirkung der pflanzlichen Alkaloide auf einige Indikatoren*. Derivate des Pyridins. Die sich vom Piperidin ableitenden Alkaloide (*Conicin*, *Conhydrin*, *Sparteïn*) sind starke Basen, sie reagieren in wss. Lsg. mit dem Phenolphthaleïn, Methylorange und der Rosolsäure, während die sich von Pyridin ableitenden Alkaloide (*Nikotin*, *Pilokarpin*) im gleichen Lösungsmittel auf das Phenolphthaleïn nicht einwirken. Andererseits beeinflussen die ersteren im neutralen Medium (Bzl. z. B. das Helianthin u. die Rosolsäure, die letzteren dagegen nur das Methylorange. Sparteïn insbesondere neutralisiert in wss. Lsg. in Ggw. von Rosolsäure oder Phenolphthaleïn 1 Mol., in Ggw. von Helianthin 2 Mol. HCl. Es ergibt sich hieraus, daß das Sparteïn zwei verschiedene Basicitäten besitzt, ferner daß es keine 2 Pyridinkerne und, da es im neutralen Medium sich Rosolsäure gegenüber wie eine einwertige Base verhält, den Piperidin- und nicht den Pyridinkern enthält.

Derivate des Trapanins. Das *Trapanin* ist wie das Piperidin eine starke Base. Das *Atropin* und *Hyoscyamin* zeigen in wss. Lsg. die gleiche Basicität, wie das Trapanin; sie sind also einbasisch. In Benzollsg. dagegen reagiert das Trapanin gegenüber der Rosolsäure alkal., das Atropin u. Hyoscyamin neutral. Das *Ecgonin* u. *Benzoylecgonin* sind in wss. Lsg. ohne Wirkung auf die 3 Indikatoren, in Benzollsg. dagegen in Ggw. von Helianthin einwertige Basen, in Ggw. von Phenolphthaleïn einwertige SS., in Ggw. von Rosolsäure neutral.

Derivate des Chinolins. Das *Chinin* ist in wss. Lsg. dem Phenolphthaleïn

gegenüber neutral; es beansprucht in Ggw. von Rosolsäure 1 Mol., in Ggw. von Helianthin 2 Mol. HCl zur Neutralisation; in Bzllsg. reagiert das Chinin nur auf Methylorange, und zwar als zweiwertige Base. Die gleichen Beobachtungen machte Vf. beim *Cinchonin*, *Cinchonidin*, *Cinchonamin*, *Chinidin* etc.

Derivate des Oxazins und Isochinolins. *Codein*, *Morphin* und *Thebain* sind in wss. Lsg. in Ggw. von Rosolsäure annähernd titrierbar, *Papaverin*, *Narkotin* und *Narcein* dagegen neutral; gegenüber Helianthin verhalten sie sich alle wie einwertige Basen. In Benzollsg. reagieren diese Alkaloide in gleicher Weise mit Methylorange; Morphin und Narcein sättigen in Ggw. von Phenolphthalein 0,9—1 Mol. S.

Alkaloide, welche einen kondensierten Pyridinkern unbekannter Konstitution enthalten. *Aconitin*, *Veratrin*, *Strychnin*, *Brucin* sind schwache Basen, und reagieren nur mit Helianthin.

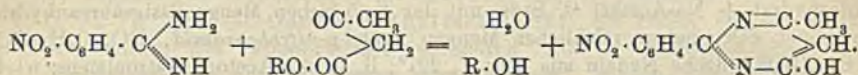
Derivate des Purins. Krystallisiertes *Caffein* ist den drei Indikatoren gegenüber neutral, entwässertes Caffein reagiert in Benzollsg. deutlich mit Methylorange, ohne indessen nur annähernd durch dieses titriert werden zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 98—100. [8/7.*]) DÜSTERBEHN.

J. Gadamer, *Die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin und des Scopolamins zu i-Scopolamin*. (Schluß von S. 128.) Ebenso wie beim Hyoscyamin konnte die hydrolytische Spaltung des Atropins in i-Tropin und r-Tropasäure titrimetrisch verfolgt werden.

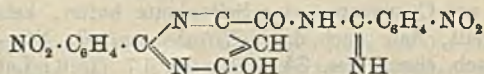
Scopolamin. Sowie das Hyoscyamin, der l-Tropasäure-i-tropinester, in Atropin, den r-Tropasäure-i-tropinester (nicht i-Tropasäure-i-tropinester wie auf S. 129, Zeile 1 gesagt; r = racemisch. d. Ref.) übergeht, so wandelt sich in alkoh. Lsg. unter dem Einfluß von Alkalien u. Basen, wie Tropin (l. c.), das Scopolamin, der l-Tropasäure-i-scopolinester, in i-Scopolamin, den r-Tropasäure-i-scopolinester (= Atroscin HESSE) um, während in wss. Lsg. hydrolytische Spaltung zu Tropasäure u. i-Scopolin erfolgt (K_2CO_3 wirkt langsamer wie Alkali). — Die geringere Basicität des Scopolamins und Scopolins gegenüber dem Hyoscyamin und Tropin kommt jedoch dadurch zum Ausdruck, daß Scopolamin, sei es allein oder in Ggw. von Scopolin, in absolut alkoh. Lsg. noch nicht racemisiert wird. Dem entsprechend erfolgt auch „Autohydrolyse“ hier viel langsamer. — Scopolamin hat $[\alpha]_D^{20} = -18^\circ$ in alkoh. Lsg., -28° in wss. Lsg. (höher wie bisher angenommen). Scopolaminbromhydrat $[\alpha]_D = -15,72^\circ$ in alkoh. Lsg. — Reine l-Tropasäure (durch Einw. von Tropin auf wss. Scopolaminlsg. erhalten, aus W. umkrystallisiert, Nadeln, F. 125—126° $[\alpha]_D = -71,81^\circ$) verändert ihr Drehungsvermögen durch Alkalien nicht. Diese auffallende Thatsache ist bei der Inaktivierung der links drehenden Alkaloide Hyoscyamin und Scopolamin durch Basen sehr zu beachten, indem die dabei etwa entstehende l-Tropasäure natürlich eine völlige Inaktivierung verhindert. —

Zur Prüfung des Atropinsulfats. Nach dem D. A.-B. IV soll Atropin sulfuric. aus einem Atropin vom F. 115,5° dargestellt werden und selbst „gegen 180°“ schm. Durch diese Forderung soll ein Gehalt an Hyoscyaminsulfat möglichst ausgeschlossen werden. — Ein hyoscyaminfreies Atropin ist jedoch, wie die Firma MERCK dem Vf. mitteilt, nicht darstellbar. Das vom Vf. auf Grund vorstehender Unters. hergestellte reine, inaktive Atropin zeigte direkt F. 115—116°, pulverisiert F. 112—113°. Sein Sulfat schm. über H_2SO_4 getrocknet bei 183—184,5°; der F. dieses Präparates lag beim zweiten Schmelzen (ohne vorheriges Trocknen über H_2SO_4) viel tiefer bei 156—160°. Von neuem über H_2SO_4 getrocknet und wie vorstehend zweimal geschm., waren die FF. 187—188°, bzw. 160—161°. Hieraus folgt, daß Spuren von Feuchtigkeit den F. stark herabdrücken, u. die Probe des D. A.-B. unbrauchbar ist. Am einfachsten prüft man auf Gehalt an Hyoscyaminsulfat mittels des Polarisationsapp. (Arch. der Pharm. 239. 321—36. 6/7.) v. SODEN.

Theodor Rappoport, I. Über einige Pyrimidine und Kyanidine aus *p*-Nitrobenzamidin. — II. Versuch zur Darstellung des *o*-Nitrobenzimidooäthers. Zur Ergänzung der analogen Verss. von PINNER („Die Imidoäther“) wurde die Einw. von β -Keton säureestern und Essigsäureanhydrid auf das *p*-Nitrobenzamidin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, studiert. Bleibt das Chlorhydrat des letzteren (nach WÜLFING rhombische Prismen) mit den äquimolekularen Mengen Acetessigester und 10%_{ig} Natronlauge 8—14 Tage stehen, so bildet sich μ -*p*-Nitrophenyl-1-methyl-3-oxypyrimidin:

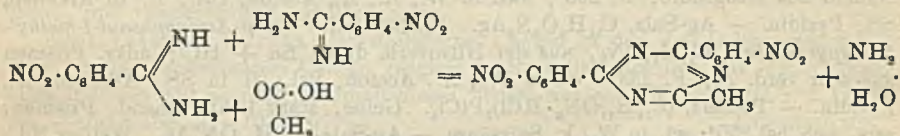


Nadeln aus Essigsäure; F. 296°; swl. in W., A., Ä., Aceton, Bzl.; ll. in Alkalien, SS., Pyridin. — Ag-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{Ag}$. Weißer Nd. — μ -*p*-Aminophenyl-1-methyl-3-oxypyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, aus der Nitroverb. durch $\text{Sn} + \text{HCl}$; mikr. Prismen aus verd. A.; F. 233°; wl. in W., Ä., Aceton, Bzl.; ll. in SS., Alkalien, A., Pyridin. — Pt-Salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelbe, stark lichtbrechende Prismen; zers. sich bei 250°; wl. in W., k. Salzsäure. — Ag-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_3 \cdot \text{Ag}$. Weißer Nd.; ll. in Ammoniak; wird von h. W. zers. — μ -*p*-Nitrophenyl-1,2-dimethyl-3-oxypyrimidin, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, aus Methylacetessigester und *p*-Nitrobenzamidin; Nadeln aus Essigsäure; schm. noch nicht bei 305°; wl.; außer in Alkalien und SS. — μ -*p*-Aminophenyl-1,2-dimethyl-3-oxypyrimidin, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Gelbliche, glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 287° unter Zers.; wl. in W.; ll. in A. — Pt-Salz, $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelbe, stark glänzende Prismen; wl. in W.; ll. in h. Salzsäure. — μ -*p*-Nitrophenyl-1-methyl-2-äthyl-3-oxypyrimidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$, aus Äthylacetessigester und *p*-Nitrobenzamidin; gelbliche, seidenglänzende Nadeln aus 50—60%_{iger} Essigsäure; F. 292° unter Zers.; unl. in W.; ll. in Eg., SS., Alkalien. — μ -*p*-Aminophenyl-1-methyl-2-äthyl-3-oxypyrimidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Bräunliche, kleine Prismen aus verd. A.; F. 246° unter Zers.; wl. in W.; ll. in A., SS., Alkalien. — Pt-Salz, $(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Mikr. gelbe Prismen; zers. sich bei 275°; ll. in h. konz. Salzsäure. — μ -*p*-Nitrophenyl-1-methyl-2-benzyl-3-oxypyrimidin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$, wurde durch mehrstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzylacetessigester, *p*-Nitrobenzamidinchlorhydrat und 10%_{iger} Natronlauge auf 50—60° erhalten; gelbliche Nadeln aus 60%_{iger} Essigsäure; F. 264°; ll. in A., Eg., SS., Alkalien. — Bleibt ein Gemisch äquivalenter Mengen von salzsaurem *p*-Nitrobenzamidin, Oxalessigester und Natronlauge stehen, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein dunkles Öl ab, das schliesslich zu einem Krystallkuchen erstarrt. Wird nach 2 Tagen abfiltriert, so setzt das Filtrat allmählich die weiter unten beschriebene Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_{12}\text{N}_8$ ab. Kocht man den Krystallkuchen mit W. aus, so hinterbleibt Äthoxalylacetyl-*p*-nitrobenzamidin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; kleine, braune Prismen; F. 205° unter Zers.; kl. in W., Ä., Bzl., Chlf.; ll. in A., Pyridin, Alkalien. — Aus der wss. Lsg. setzt sich beim Erkalten ein dunkles Öl ab, das nur schwer erstarrt; es dürfte μ -*p*-Nitrophenyl-3-oxypyrimidin-1-carbonsäure-*p*-nitrobenzamidid:

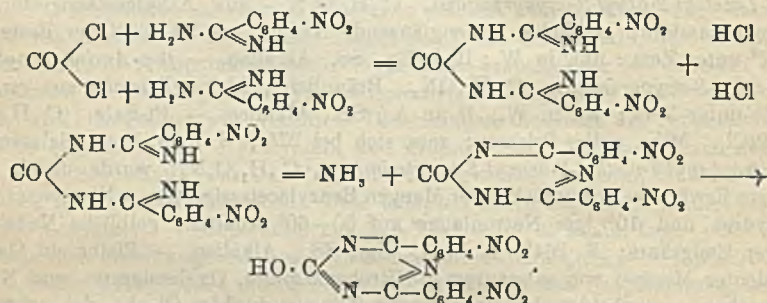


sein, weil aus seiner wss. Lsg. Natronlauge *p*-Nitrobenzamidin, Salzsäure dagegen μ -*p*-Nitrophenyl-3-oxypyrimidin-1-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, abscheidet. Letztere wird am bequemsten aus dem bei der Einw. von Oxalessigester auf *p*-Nitrobenzamidin entstehenden Krystallkuchen bereitet, indem man denselben in Natronlauge l. und nach 24 Stdn. mit Salzsäure fällt; mikr. Krystalle aus Eg.; F. 261—262° unter Zers.; kl. in W.; ll. in h. A.; unl. in verd. Mineralsäuren; liefert mit Basen zwei Reihen von Salzen. — Das NH_4 -Salz giebt mit fast allen Schwermetallen Ndd., die von

Essigsäure nicht zersetzt werden; mit BaCl_2 z. B. entsteht das basische Ba-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3\text{Ba}$, als krystallinischer Nd., der aus der Luft CO_2 aufnimmt und in h. W. ll. ist. Von verdünnter Essigsäure wird dieses Salz in das neutrale Ba-Salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3)_2\text{Ba}$, umgewandelt, das aus h. W. krystallisiert. — Die oben erwähnte Verbindung $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_{12}\text{N}_3$ ist ein Additionsprod. aus 1 Mol. p-Nitrobenzamidin und 2 Mol. Oxalessigester; gelbe, kleine Prismen aus Bzl.; F. 128° unter Zers.; ll. in W., A., Ä.; wird von Alkalien zerlegt. — Kocht man p-Nitrobenzamidin (bezw. dessen Chlorhydrat + Na-Acetat) $\frac{1}{2}$ Stde. mit der 4–5-fachen Menge Essigsäureanhydrid, so bildet sich, neben reichlichen Mengen Acetyl-p-nitrobenzamid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ (flache Nadeln aus Eg.; F. 221° ; ll. in A., Aceton, Natronlauge; wl. in Chlf., Bzl., SS.), Bis-p-nitrophenylmethylkyanidin:



Gelbe, flache Nadeln; F. 280° ; kl. in A., Bzl., W.; ll. in Chlf., Aceton, Eg. — Versetzt man eine Lsg. von salzsaurem p-Nitrobenzamidin mit 4 Mol.-Gew. Natronlauge und fügt langsam $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. in Toluol gel. Phosgen hinzu, so scheidet sich beim Erwärmen eine gelbe, weiche M. ab; beim Auskochen derselben mit A. geht Bis-p-nitrobenzamidinharnstoff in Lsg., während Bis-p-nitrophenyloxykyanidin ungel. zurückbleibt. Die Rk. ist demnach wie folgt verlaufen:



Bis-p-nitrobenzamidinharnstoff, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_6$. Gelbe, viereckige, flache Blättchen aus Eg., die nach WÜLFING dem tetragonalen System angehören; F. 284° unter Zers. (Entw. von NH_3 und B. des Kyanidinderivates); ll. in A., W.; swl. in Bzl., Aceton, Ä., Lg. — Bis-p-nitrophenyloxykyanidin, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_5$. Gelbe Nadeln aus Eg., die bei 305° noch nicht schm.; ll. in verd. Natronlauge und Pyridin; swl. in A., W., Ä., Aceton, Bzl., Lg.

Wie PINNER schon mitgeteilt hat, geben diejenigen aromatischen Nitrile, bei welchen o-ständig zur Cyangruppe eine Seitenkette haftet, keine Imidoäther; jetzt hat sich herausgestellt, daß auch das o-Nitrobenzonitril, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$, A. nicht anlagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1933–92. 6/7. [15/6.] Lab. von Prof. PINNER. Berlin.)

STELZNER.

Physiologische Chemie.

N. Kromer, Über das Vorkommen von Saccharose in den Früchten von *Paris quadrifolia* L. Aus den mit P.A.E. entfetteten (fettes Öl = 17%) trockenen Früchten der Einbeere konnte Vf. mit h. 96%ig. A. Saccharose in monoklinen Krystallen

extrahieren. — Ferner hat Vf. den roten Farbstoff dieser Früchte in alkoh. Lsg. mikrospektroskopisch untersucht. (Arch. der Pharm. 239. 393—95. 6/7. [15/6.] Kasan.)
V. SODEN.

Ludwig Weil, *Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen und ihrer Verbreitung*. Vf. untersucht eine Anzahl Pflanzen auf Saponin; die Isolierung desselben, sowie der Saponinsäuren geschah im allgemeinen nach der von KOBERT und seinen Schülern angewandten Bleimethode (vgl. KRUSKAL, Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat 6. 1; C. 91. II. 543). — *Camellia theifera* Griff; die reifen, von der Schale befreiten Samen des Theestrauches enthielten 0,05% *Theesaponinsäure* und 10% *Theesaponin*, die unreifen Samen etwas weniger. Frucht- und Samenschalen enthielten sehr wenig, Blätter kein Saponin; die Wurzel 4%, die Äste 2,5% Saponin. — *Aesculus Hippocastanum* L. Aus den entschälten und getrockneten Samen wurden 10% Saponin gewonnen. — *Sappindus Mukorossi* Gärtner, Saponingehalt des Fruchtfleisches der getrockneten Beeren 10,5%. — *Acacia concinna* D. C. enthält im Fruchtfleisch 5% Saponin, *Acacia conc. var. rugata* Ham. 4%, die Rinde jedoch nur ca. 2%. — *Balanites Roxburghii* Planchon, Saponingehalt des Fruchtfleisches ca. 7%. — *Illipe latifol.* Engl. Lufttrockene Samenkotyledonen = 9,5% Saponin. — *Barringtonia Vriesei* T. u. B., Rinde = 1%, Samen 8% Saponin.

Eigenschaften der Saponinsubstanzen. Die erhaltenen Saponine zeigen mit den bereits bekannten Saponinen anderer Pflanzen in chemischer, physikalischer und physiologischer Beziehung große Übereinstimmung, und kommt ihre Zus. derjenigen der bereits bekannten Glieder der Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$ sehr nahe (vgl. KOBERT, Pharm. Post 25. 1141; C. 93. I. 33). Sie werden leicht mit 2%ig. H_2SO_4 in Saponin und Zucker zers., geben die bekannte Schwefelsäurerk., geben mit Harzen, Fetten und ätherischen Ölen etc. Emulsionen und schäumen in W. wie Seifensgg. (Arch. der Pharm. 239. 363—73. 6/7. [6/6.] Straßburg. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

F. Malméjac, *Über ein neues Alkaloid aus dem Holunder*. Der schwarze Holunder (*Sambucus nigra*) besitzt eine diuretische und purgative Wirkung, welche auf die Ggw. eines Alkaloids schon lange hindeutete. Vf. hat das letztere aus der Rinde von *Sambucus* nach dem STAS'schen Verf. gewonnen. Die salzsaure Lsg. des krystallisierenden Alkaloids nimmt mit TANRET's Reagens eine weiß-gelbliche, mit BOUCHARDAT's Reagens eine braune Farbe an. Die Kryställchen des Alkaloids scheinen unter Wasseraufnahme aus der Luft sehr zerfließlich zu sein. Die wss. Lsg. wird durch die gebräuchlichen Alkaloidfällungsmittel niedergeschlagen. Sie schmeckt bitter und hinterläßt ein eigentümliches Jucken auf der Zunge. — Außer diesem Alkaloid, das nicht näher vom Vf. untersucht worden ist, liefs sich in den Rinden ein Gerbstoff, ein purgierend wirkendes Harz, das wie Scammoniumbarz roch, und ein gelblich-rotes Öl, das stark nach Holunder roch, nachweisen. — Holunderblätter gaben bei gleicher Behandlung das nämliche Resultat. Vf. wird die Unters. des Alkaloids, das er *Sambucin* nennt, fortsetzen. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 17 bis 19. 1/7. [5/6.*])
PROSKAUER.

d'Arsonval, *Der osmotische Druck und seine Rolle als Verteidigungsmittel gegen den Frost in der lebenden Zelle*. Vf. hat bereits früher gezeigt, daß das animalische oder vegetabilische Gewebe bei der Berührung mit flüssiger Luft äußerst hart und leicht zerreiblich wird, daß aber andererseits die Bierhefe, der *Pyocyaninbacillus* u. verschiedene pathogene Mikroben selbst bei wochenlangem Verweilen in flüssiger Luft ihre Lebensfähigkeit behalten. Diese Widerstandsfähigkeit gegen derart niedrige Temperaturen ist eine Folge des in den kleinen Zellen herrschenden außerordentlich hohen osmotischen Druckes. Man müßte demnach eine solche lebende Zelle durch die Kälte töten können, wenn man zuvor ihren osmotischen Druck erniedrigt. In

der That widersteht die Bierhefe, wenn sie zuvor in hypertonische Lsgg. von NaCl, KNO₃ oder Glycerin gelegt worden war, welche, unfähig sie zu töten, ihren osmotischen Druck stark herabsetzen, der durch die flüssige Luft erzeugten niedrigen Temperatur nicht mehr. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 84—86. [8/7.*].) DÜSTERB.

H. Devaux, *Allgemeinheit der Fixierung der Metalle durch das Zellgewebe*. Vf. hat nachgewiesen, daß alle Metalle, die in ihren Rkk. genügend scharf zu erkennen sind und einen deutlich basischen Charakter besitzen (K, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Cu, Pb, Ag), durch das Zellgewebe der Pflanzen fixiert werden. Wahrscheinlich ist dies auch beim Mn, Mg und Al der Fall, doch liefs es sich hier aus Mangel an genügend scharfen Rkk. nicht nachweisen. Au, Pt und Cr werden nicht fixiert, Hg kaum. Die Menge des vom Zellgewebe fixierten Metalls ist stets sehr gering und kann dadurch, daß man die Pflanzenschnitte in konz. Lsgg. legt, nicht merklich gesteigert werden. Andererseits ist die Energie, mit der die Fixierung erfolgt, ziemlich beträchtlich, denn sie geht noch in sehr verd. Lsgg. vor sich, und es wird eine merkliche Menge der sll. Metallsalze, z. B. der Alkalimetallsalze, in unl. Form zurückgehalten. Das auf diese Weise durch das Gewebe fixierte Metall kann durch ein anderes Metall, welches der Pflanze in Form seiner Salzlsgg. dargeboten wird, verdrängt werden. Es tritt hier Massenwirkung auf; der Ersatz kann sich im umgekehrten Sinne wiederholen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 58—60. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

L. Spiegel, *Über die Zusammensetzung von Nierensteinen*. II. Mitteilung. Vf. hat neuerdings eine große Anzahl von Nierenkonkrementen hinsichtlich ihrer chemischen Zus. einer Unters. unterworfen, deren Ergebnisse im allgemeinen mit den früher publizierten (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 9. 318; C. 1900. I. 616) übereinstimmen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 11. 307—16. 9/7. [31/5.] Berlin.) v. SODEN.

Maurice Nicloux, *Übergang des Kohlenoxyds von der Mutter in den Fötus*. (Vgl. S. 313.) Das CO des Blutes geht von der Mutter in den Fötus über. Wenn die Versuchstiere (Meerschweinchen) Luft einatmeten, welche CO im Verhältnis von 1 : 1000 bis 1 : 10 000 enthielt, so war der CO-Gehalt des Blutes bei der Mutter und beim Fötus der gleiche. Stieg der CO-Gehalt der Luft über 1 : 1000, so enthielt das Blut des Fötus weniger CO, als das der Mutter, und zwar wurde der Unterschied um so größer, je kürzer das in diesem Falle tödlich wirkende Gasgemisch von dem Tiere eingeatmet wurde. Weiter ergab sich, daß das von GRÉHANT beim Hund beobachtete Gesetz der CO-Absorption auch für das Meerschweinchen gilt. Man kann also dieses Tier ebenfalls für den quantitativen physiologischen Nachweis des in einer zum Atmen ungeeigneten Atmosphäre enthaltenen Kohlenoxyds benutzen. Bezüglich des Mechanismus des Kohlenoxydüberganges von der Mutter zum Fötus muß ein Zerfall des im mütterlichen Blute enthaltenen Kohlenoxydhämoglobins in in der Placenta angenommen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 67—69. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

Max Oker-Blom, *Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung*. V. Mitteilung. *Die Resorptions- und Sekretionsvorgänge im allgemeinen*. (Vgl. PFLÜGER's Arch. 79. 528; C. 1900. II. 487.) Wird in ein durch eine halbdurchlässige (Ferrocyankupfer-) Membran verschlossenes u. mit Steigrohr (B) (Fig. 24) versehenes Gefäß (A) CuSO₄-Lsg. von bestimmter Konzentration gefüllt u. dies Gefäß dann in einen Cylinder (C) eingetaucht, der NaCl-Lsg. von höherer Konzentration enthält, so tritt nach dem anfänglichen Sinken der CuSO₄-Säule im Steigrohr B alsbald ein Stillstand und hierauf ein Ansteigen der Fl.-Säule ein. Die hypertonische NaCl-Lsg. entzieht der CuSO₄-Lsg. anfangs W.; während aber allmählich die Konzentration der NaCl-Lsg. im ganzen System gleich wird, bleibt das CuSO₄ für

welches die Membran undurchlässig ist, im Gefäß *A* zurück, so daß in diesem Gefäß ein osmotischer Überdruck entsteht, welcher ein Steigen des Flüssigkeitsfadens in *B* zur Folge hat. Aus dieser Thatsache sucht Vf. die Verhältnisse bei der Resorption von Fl. aus den serösen Höhlen und aus dem Darne, sowie bei der Sekretionsthätigkeit der Speicheldrüsen zu erklären. Eine besondere Rolle schreibt er hierbei den im Blute gel. Eiweißstoffen zu, welche deshalb, weil die Gefäßwand für sie in ähnlicher Weise, wie in den obigen Verss. die Ferrocyankupfermembran für das CuSO_4 , undurchlässig ist, den bei der Resorption notwendigen osmotischen Überdruck bewirken sollen. (PFLÜGER'S Arch. 85. 543—75. Willmanstrand [Finland].)

BURIAN.

Judson F. Clark, *Über die Giftwirkung von Quecksilberchlorid und seiner Doppelsalze*. Die Organismen, mit denen die Verss. angestellt wurden, sind: *Aspergillus flavus*, *Sterigmatocystis nigra*, *Oedocephalum albidum*, *Botrytis vulgaris*, *Penicillium glaucum*, *Rhizopus nigricans*, Hefe, Weizen, Sonnenblume, Erbse u. Lupine. Die Einzelheiten der Methode können hier nicht mitgeteilt werden; von Besonderheiten ist zu erwähnen, daß Licht ausgeschlossen und daß der Punkt, bei welchem das Keimen der Sporen unterblieb, als der kritische gewählt wurde. Die Bedeutung derselben ist die, daß bei der betreffenden Konzentration von 95% der Sporen die Keimung unterdrückt wurde. Die Versuchstemperatur war 28°. Aus der graphischen Darst. der Versuchsergebnisse ist zu ersehen, daß durch geringe Zusätze von NaCl die Giftwirkung sehr gesteigert wird, u. zwar tritt dieser Einfluß umso deutlicher hervor, je weniger empfindlich der betreffende Pilz gegen HgCl_2 ist. Nach Überschreitung des Maximums tritt ein deutlicher Abfall ein, bis sich die Giftwirkung des Natriumchlorids so weit geltend macht, daß mit vergrößerten Zusätzen wieder Steigerung der Wirkung eintritt. Auf einem künstlich bereiteten, nur Salze und Zucker enthaltenden Nährboden wurde ebenfalls eine Vergrößerung der Giftwirkung, wenn auch in weniger auffälliger Weise, beobachtet. Vergleichende Verss. an demselben Pilze mit $\text{HgCl}_2 + \text{HCl}$, resp. $\text{HgCl}_2 + \text{NaCl}$ ergaben nach Berücksichtigung der Eigenwirkung der Zusätze für HCl eine stärkere, u. zwar geradlinig verlaufende Wirkung als für NaCl. Mit dieser Erscheinung bringt der Vf. die zum Teil gegensätzlichen Beobachtungen von KRÖNIG und PAUL (Z. physik. Ch. 21. 414; C. 97. I. 327), resp. anderen Forschern in Zusammenhang.

Der *Bacillus colon*, von dem einige Kulturen gezüchtet wurden, zeigte ein ähnliches Verhalten. *Botrytis vulgaris* ist außerordentlich empfindlich gegen HgCl_2 , doch war eine Vergrößerung der Wirkung durch Zusätze nicht festzustellen.

Zur Erklärung seiner Befunde stellt der Vf. die Ansicht auf, daß die Vergrößerung der Giftwirkung mit der B. des Ions HgCl_4'' , welchem eine größere Giftwirkung als HgCl_2 zugeschrieben wird, zusammenhängt, u. die bei größeren Zusätzen erfolgende Abnahme mit der Zurückdrängung der Dissociation des Complexes. Daß HCl stärker als NaCl wirkt, führt der Vf. auf eine katalytische Wirkung des Wasserstoffions auf das Ion HgCl_4'' zurück (?). (The Journ. of Physical Chem. 5. 289—316. 10/7. Cornell University. Botanical Laboratory.)

BÖTTGER.

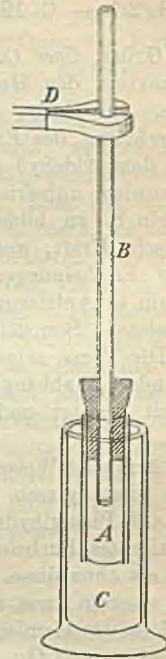


Fig. 24.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. L. Stern, *Die Ernährung der Hefe. Teil III.* (J. Chem. Soc. London 79. 943—53. 3/7. — C. 1901. II. 139.)
FAHRENHORST.

J. Grüss, *Über Oxydaseerscheinungen der Hefe.* III. (Vergl. hierzu Seite 364.) Die Funktion der Hefenoxydase hat große Analogien mit derjenigen der Spermooxydase. Die Frage, ob die Oxydase bei der Säurebildung mitwirkt, läßt sich aus dem Verhalten des Enzyms zu Aldehyd beantworten. Die obergährige Hefe vermochte dem Aldehyd gegenüber als O-Überträger zu fungieren; für die untergährige Hefe wurden unbefriedigende Resultate erzielt. Die Hefe vermag auf Kosten von Asparagin S. zu bilden. Eine in Asparaginlsg. aufbewahrte Hefe bewahrte ihre oxydasische Kraft, wogegen eine in reinem Wasser gehaltene Hefe schwächere oxydasische Erscheinungen lieferte. Vf. glaubt, daß die Oxydase in der Hefezelle Asparagin in Äpfelsäure, N und W. überführt. Es ist möglich, daß die in Gärfl. nachgewiesene Bernsteinsäure durch die Oxydase der Hefe aus Äpfelsäure gebildet wird. Die Verss. zeigen ferner, daß die B. der S. und des Reduktionskörpers zwei voneinander unabhängige Prozesse sein können; letzterer wird nur bei der Gärthätigkeit erzeugt und verschwindet langsam, ohne vielleicht ganz vernichtet zu werden.

In ähnlicher Weise, wie auf Tetramethyl-p-phenylendiamin wirkt die Hefenoxydase auf die Dimethylverb. ein. Hydrochinon eignet sich als Reagens für die Oxydase nicht; auf Phenylhydrazin scheint Hefenoxydase ebenfalls O₂ zu übertragen. Mit SO₂ entfärbtes Fuchsin und Methyleneblau erhalten mit Hefe ihre Färbung schneller wieder, als ohne diese. Alle diese Körper können nicht das Tetramethyl-p-phenylendiamin ersetzen, was auch vom p-Amidophenol und α -Naphthol gilt. Bei Ggw. von Soda giebt das Gemisch beider mit Hefe eine Rötung; dieselbe Färbung erfährt die blaue Lsg. mit H₂O₂. Die Hefe scheint aber unter der giftigen Wirkung der beiden Körper zu leiden.

Vf. beschreibt schliesslich die oxydasische Wirkung verschiedener Hefen. Als wichtiges Ergebnis seiner Studien stellt er die Erkenntnis hin, daß in der Natur thatsächlich katalytisch wirkende Körper vorkommen, die nicht auf Guajak, wohl aber auf Di- und Tetramethyl-p-phenylendiamin, resp. auf deren Salze O übertragen. Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob auch der Lakkase letztere Eigenschaft zukommt. Im Periderm der Kartoffelknolle ist ein oxydasischer Körper vorhanden, der weder mit der Spermase des ruhenden Gerstenkornes, noch mit der Hefenoxydase übereinstimmt; Lakase reagiert vorzugsweise auf Guajak. Es ist gerechtfertigt, die oxydasischen Körper, welche freien O auf ein Substrat übertragen, in 2 Gruppen einzuteilen: in *Guajakoxydasen* und *Aminoxydasen*. (Wchschr. Brauerei 18. 335 bis 338. 28/6.)
PROSKAUER.

G. H. Morris, *Über die vereinigte Einwirkung von Diastase und Hefe auf Stärkekörner.* Läßt man Hefe in Ggw. von aktiver Diastase auf Stärkeumwandlungsprodd. einwirken, so tritt eine viel weitergehende Vergärung ein, als durch Hefe allein. Ebenso wird unter diesen Bedingungen das „beständige“ Dextrin, welches von den einzelnen Medien nicht angegriffen wird, völlig vergoren. Dieselbe Erscheinung zeigt sich nun auch bei der vereinigten Einw. von Malzextrakt und Hefe auf gewisse nicht gallertartige Stärkekörner. Es wird hierbei dreimal so viel Stärke zers. als durch Malzextrakt allein. Die stärkere Einw. bei Ggw. von Hefe ist nicht auf die Entfernung der Maltose und die infolgedessen größere Aktivität der Diastase zurückzuführen. Wenn die fermentative Kraft der Hefe durch Chlf. gehemmt ist, oder wenn

der Malzextrakt der Gärung unterworfen wird und die Hefezellen entfernt werden vor Hinzufügung der Stärke, tritt keine Verstärkung der diastatischen Wirkung ein. Gefällte Diastase wirkt ebenso wie k. wss. Malzextrakt, nur schwächer. Die vereinigte Einw. von Hefe und Diastase tritt nur ein bei den Stärken, welche in nicht gallertartiger Form durch Diastase angegriffen werden, wie Gersten- oder Malzstärke. Die Körner der Kartoffelstärke werden von Diastase auch bei Ggw. von Hefe nicht angegriffen. (Proceedings Chem. Soc. 17. 178. 3/7.) FAHRENHORST.

A. C. Hill, *Takadiastase und umkehrbare Fermentwirkung*. Verd. Stärkelsg. wird durch Takadiastase völlig in Glucose übergeführt; Dextrin, welches weiterer Spaltung widerstehen könnte, wird nicht gebildet, und die Handelsdiastase enthält genug Maltase, um alle Maltose in Glucose zu verwandeln. Eine Lsg. von 35% Glucose u. 6% Maltose wurde durch Takadiastase weiter hydrolysiert, bis fast 39% Glucose u. nur noch 2% Maltose vorhanden waren. Dagegen trat bei einer 60%igen Glucoselsg. die umgekehrte Fermentwirkung ein, indem eine Lsg. von 58% Glucose und 2% Maltose erhalten wurde. Beim Verdünnen der Lsg. ohne Kochen trat weitere Spaltung ein. Vf. hatte bei früheren Verss. (J. Chem. Soc. London 73. 634; C. 98. II. 632) über die Einw. von Hefeextrakt auf konz. Glucoselsgg. den Gleichgewichtszustand bei 34% Glucose u. 6% Maltosehydrat gefunden. Diese Abweichung von dem bei obigen Verss. gefundenen Gleichgewichtspunkt erklärt sich wahrscheinlich durch die Ggw. noch anderer Enzyme als Maltase und Diastase im Hefeextrakt, wodurch andere Polysaccharide aus Glucose oder Maltose gebildet werden, Fermentwirkungen, welche ganz verschieden sind von einer möglichen B. höherer Polysaccharide aus Maltose, wie sie auch im Falle der Takadiastase eintreten kann. (Proceedings Chem. Soc. 17. 184. 3/7.) FAHRENHORST.

R. Bouilhac, *Über die Vegetation von Nostoc punctiforme in Gegenwart verschiedener Kohlehydrate*. In einer glucosehaltigen Nährlsg. vermag stickstofffixierende Bakterien enthaltende Nostoc punctiforme auch bei einer zur Assimilierung der CO₂ nicht ausreichenden Belichtung zu vegetieren (C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 119; C. 98. II. 493). Vf. hat in zahlreichen Verss. die Glucose durch andere Zucker, bezw. organische Substanzen (0,3 und 0,6%) ersetzt, um zu erfahren, ob diese von der genannten Alge im Dunkeln ebenfalls assimiliert werden oder nicht. Es ergab sich folgendes: Dioxyaceton, Arabinose, Xylose, Lävulose, Galaktose, Sorbose, Trehalose, Melezitose, Raffinose, Mannit, Glycerin, Dulcit, Perseit, Gummi arabicum u. Dextrin ermöglichen dem Nostoc im Dunkeln das Wachstum nicht. Saccharose, Maltose und Stärke können dagegen die Glucose ersetzen. Laktose erzeugt nur eine sehr geringe Kultur. Bei genügender Belichtung wirken Dioxyaceton, Sorbose, Trehalose, Mannit und Dulcit in einer Menge von 0,3% verlangsamernd, in einer Menge von 0,6% hemmend auf die Vegetation des Nostoc. Dextrin verhindert in der Menge von 0,6% die Entw. des Nostoc völlig; in Ggw. von 0,3% Dextrin dagegen kommt die Pflanze gut fort. Es ist bemerkenswert, dass die Lävulose die Glucose nicht zu ersetzen vermag, und dass alle Substanzen, welche dazu im stande sind, leicht durch Hydrolyse Glucose erzeugen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 55—57. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

Edmond Martelly, *Über ein neues Nährsubstrat für die Anaeroben*. Es genügt nicht, den anaeroben Bakterien ein an Pepton sehr reiches, sondern vielmehr ein assimilierbaren Zucker enthaltendes Nährmedium zu geben, oder eine Zuckerart anzuwenden, deren Mol. bei seiner Spaltung die für die Existenz dieser Wesen notwendige Wärme erzeugt. Für die Mikroorganismen, welche Laktose nicht zers., empfiehlt Vf. einen Nährboden, in dem die Laktose mittels HCl hydrolysiert worden ist. Derselbe wird bereitet, indem 500 ccm Milch 12 Stunden bei 50° mit Pankreatin

verdaut werden; darauf wird filtriert, mit einigen Tropfen HCl 4—5 Stunden lang gekocht, worauf 6 g Agar, 500 g W. zugefügt und leicht alkalisch gemacht wird. Die Bakterien, deren Protoplasma die Laktose angreift, züchtet man auf einem Nährboden, der gleichfalls aus mit Pankreatin verdauter Milch und 12 g Agar bereitet wird. (Mon. scient. [4] 15. II. 437—39.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Reyhler, *Das Chlordioxyd als Sterilisator der Trinkwässer*. In der Broschüre BERGÉ's über dessen Verf. zur Sterilisierung des Trinkw. mittels ClO_2 , heißt es u. a., daß die nachherige Filtration des W. über Koks das ClO_2 entferne oder zerstöre, und daß hinsichtlich des Mineralgehalts des W. nur eine sehr geringe Erhöhung des Chloridgehaltes eintrete, die so unbedeutend sei, daß sie bei der Analyse nicht zum Ausdruck komme. Vf. weist im Gegensatz dazu experimentell nach, daß bei dem BERGÉ'schen Verf. das ClO_2 nur zum geringen Teil durch die organischen oder organisierten Bestandteile des W. in Anspruch genommen wird, daß die Hauptrk. vielmehr in der Einw. des ClO_2 auf die Alkalien des W. bestehe, die zur B. von Chlorit u. Chlorat führt. Bezüglich der Wirkung des Koks bemerkt Vf., daß wohl eine gewisse Menge des ClO_2 von diesem absorbiert werden könne, daß aber seine eigentliche Wirkung darin bestehe, die erwähnte Hauptrk. zu verstärken, ohne sie im übrigen zu modifizieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 665—69. 5/7.) DÜSTERB.

H. Wislicenus, *Zur Beurteilung und Abwehr von Rauchsäden*. Vf. behandelt in sehr ausführlicher Weise Erkennung, Beurteilung und Abwehr von Rauchsäden und giebt damit eine Übersicht über dieses analytisch, wie rechtlich so schwierige Gebiet. (Z. f. angew. Ch. 14. 689—712. 9/7. [31/5.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden. Tharandt.) Woy.

J. J. L. van Ryn, *Wechselnde Zusammensetzung der Butter*. Die in den vier letzten Monaten des Jahres fortlaufend ausgeführte Unters. einer großen Anzahl holländischer Butterproben, wobei alle die Zus. der Butter beeinflussenden Umstände berücksichtigt wurden, ergab vom September an ein Heruntergehen der Sättigungszahlen der flüchtigen Fettsäuren, die Ende Oktober oder Anfang November den niedrigsten Wert erreichten und alsdann mit der einer verfälschten Butter übereinstimmten. Die Butterproben mit einer niedrigeren Sättigungszahl als 25 betrogen im September 52,1%, im Oktober 79,1%, nahmen dann wieder ab. Der Wert der D. der Butter war nicht charakteristisch. Gehalt an unl. und l. Fettsäuren u. Verseifungszahlen gehen mit den Sättigungszahlen parallel, bezw. verlaufen in umgekehrter Richtung. Jod- u. Refraktometerzahlen zeigen dagegen ein fast regelmäßiges Zurückgehen während der ganzen Versuchsperiode. Letztere scheinen in hohem Grade durch den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren beeinflusst zu werden. Unter Berücksichtigung der den Zeitpunkt der Änderung der Sättigungszahlen begleitenden Umstände und auf Grund der Unters. von Butter, die von das ganze Jahr über im Stalle gehaltenen Kühen stammte, u. bei der niemals weniger als 28 gefunden wurde, kommt Vf. zu dem Resultat, daß die Stallbehandlung auf die chemische Zus. einen bedeutenden Einfluß insofern ausübt, als dadurch das so starke Zurückgehen des Gehalts an flüchtigen Fettsäuren bei der Weidebehandlung im Herbst völlig hintangehalten wird. Der Fütterung ist dabei ein Haupteinfluß abzuspochen. Die Ergebnisse können als ein erneuter Beweis dafür gelten, daß ein bestimmtes Urteil über die Reinheit der Butterproben auf Grund chemischer u. physikalischer Unters. nicht zu fällen ist, wenn nicht weit niedrigere Werte als die bisher angenommenen durchschnittlichen Sättigungszahlen gefunden werden oder qualitativ Margarine-

bestandteile nachzuweisen sind. (Landw. Vers.-Stat. 55. 347—78. 30/6. Maastricht. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Balland, *Zusammensetzung und Nährwert der hauptsächlichsten Gemüse*. Vf. giebt in einer Tabelle die Zus. von 39 Gemüsesorten. (Rev. intern. falsific. 14. 76 bis 78. Mai-Juni. Lab. der Militärintendantur zu Paris.) WOY.

Roos, *Plantose*. Das Nährmittel „Plantose“ wird aus dem Prefsuchen des Rapsamens durch Lösen mit W. u. aus dieser Lsg. durch Koagulation in der Wärme gewonnen. Es ist in W. unl., besitzt 12—13% N und wird ebenso ergiebig im Organismus ausgenutzt, wie Fleisch. (Dtsch. med. Wchschr. 27. 16.; Pharm. Centr.-H. 42. 398.) PROSKAUER.

Adolf Beythien, *Bericht über die Thätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1899*. (Rev. intern. falsific. 14. 55—62. Mai-Juni. — C. 1900. II. 985.) HESE.

Ackermann, *Nahrungsmittelfälschung in Nordbrasilien*. (Rev. intern. falsific. 14. 67. Mai-Juni. — C. 1900. II. 277.) HESE.

Mansfeld, *Fälschungen in Österreich. Bericht über die Thätigkeit des Laboratoriums des Österreichischen Apothekervereins im Jahre 1899/1900*. Von 1043 untersuchten Nahrungsmitteln wurden 265 = 26% beanstandet. Interessant ist die Zus. von 4 reinen Weindestillaten I—IV und 2 Tresterbranntweinen (V. und VI):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Alkohol in Volumproz. . .	50,21	51,29	51,46	53,89	52,59	53,31
Extrakt	0,0715	0,0903	0,0948	—	—	—
Freie S. als Essigsäure . .	0,0546	0,0576	0,0360	0,0360	0,0462	0,1272
Aldehyd	0,0166	0,0102	0,0287	0,0036	0,0410	0,0314
Furfurol	0,0005	0,0006	0,0004	0,0001	0,0007	0,0000
Höhere Alkohole	0,1304	0,1567	0,0470	0,1993	0,2413	0,3184
Ester (Äthylester)	0,0484	0,0814	0,0948	0,0666	0,2217	0,2455
Verhältnis der höheren Alkohole zu den Estern . .	2,7	1,9	0,5	3,2	1,08	1,3
Auf absoluten Alkohol berechnet:						
Freie Säure	0,1087	0,1123	0,0699	0,0668	0,0869	0,2386
Aldehyd	0,1331	0,0199	0,0557	0,0067	0,0077	0,0589
Furfurol	0,0010	0,0011	0,0008	0,0002	0,0001	0,0000
Höhere Alkohole	0,2957	0,3055	0,0913	0,3698	0,4562	0,5972
Ester	0,0963	0,1587	0,1842	0,1143	0,4192	0,4605
Summe der Nebenbestandteile	0,4988	0,5975	0,4019	0,5578	0,9701	1,3552

Ein von LAMARTSCH aus rohem *Jamaikarum* durch Konzentration erhaltenes Präparat giebt zu 5—20% mit 60—70%igem A. verschnitten Rumsorten, welche hinsichtlich Geschmack und Zus. den Verschnittrumsorten des Handels gleichkommen. In einem Falle wurde fadenziehendes *Brot* beobachtet, es hatte einen widerlichen Ananasgeschmack. Ein Hopfenbrot wurde unter Zusatz von Hopfenextrakt ohne Sauerteig bereitet. In einigen Fällen ist *Margarine* mit 10% Butter als reine Butter verkauft worden. Holländische *Kakaos* fielen durch ihren hohen Aschen- u. Alkaligehalt auf. Von *Schokoladen* sind die als Kinder- oder Creamschokolade verkauften Prodd. sehr oft verfälscht mit Mehl oder fremden Fetten. Durch Kombination ver-

schiedener Fette wird ein Fett erhalten, welches die Konstanten des Kakaofettes zeigt, was den Nachweis der Fälschung sehr erschwert. Reine, aus 11 Sorten Kakaobohnen selbst hergestellte Kakaofette hatten die Jodzahl 30,87 (Samana) bis 39,28 (Bahia), im Mittel 35,26; die Verseifungszahl 191,9—195,9 im Mittel 194,2, F. 29,8 bis 33,0, im Mittel 31,5° C., Brechungsindex bei 40° 45,8—46,5 im Mittel 46,2. Die zur Prüfung der Reinheit des Kakaofettes vorgeschlagenen Löslichkeitsproben in Ä., Äther-Alkohol, Anilinöl sind nach Vf.'s Ansicht unbrauchbar. Nur durch Bestimmung aller oben angeführten Konstanten läßt sich eine kombinierte Fälschung aufdecken. Vf. geht auf das Thema weiter ein und giebt Analysen von ihm nachgewiesener Schokoladefälschungen. *Konserven und Nährpräparate.* Albumin enthielt Salicylsäure. Eine englische Suppenkonserve bestand aus Muskelfasern und Leguminosenmehl. Die meisten Suppenkonserven sind aus gerösteten Cerealienmehlen, Erbsen, Gries, Reis nebst Fett, Salz und etwas Gewürz hergestellt. Gustal, ein pastenförmiges Präparat für Kraftsuppen, enthielt Fleischextrakt. Für grüne Gemüsekonserven ist ein Gehalt von 55 mg Kupfer auf 1 kg zugelassen. (Schluß folgt.) (Rev. intern. falsific. 14. 62—66. Mai-Juni.) Wox.

Van Hamel Roos und Harmens, Fälschungen in Holland. Gesundheitskaffee. Unter dieser Bezeichnung wird ein Präparat aus völlig wertlosen Abfällen der Cichorie mit 35% Sand in den Handel gebracht. Nach der Aufschrift soll es gewöhnlichen Kaffee kräftiger machen, Geschmack und Aroma verbessern. (Rev. intern. falsific. 14. 67. Mai-Juni.) Wox.

Medizinische Chemie.

Arth. Schulz, Ein weiterer Beitrag zur Strophantinwirkung. Die tödliche Dosis des Strophantins bei subkutaner Injektion, nach kg Tier berechnet, liegt zwischen 0,1—0,2 mg, wogegen diese Dosis bei Verabreichung per os 2 mg betragen kann. Die Erfahrung, daß die Herzgifte unter den Glykosiden auch Erbrechen erregen, wird durch die Verss. des Vf.'s bestätigt. Eine Gewöhnung an das Gift liefs sich nicht erzielen. (Vrtljschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen 21. 293—99. Berlin. Univ.-Unterrichtsanst. f. Staatsarzneikunde.) PROSKAUER.

A. J. J. Vandevelde, Untersuchungen über Plasmolyse. Bestimmung der Giftigkeit der flüchtigen Öle (Essenzen). 2. Mitteilung (s. C. 1900. I. 481). Vf. hat mittels seiner Methode die Giftigkeit verschiedener flüchtiger Öle gemessen. I. 100—20-mal giftiger als A. sind: Thymol, Menthol, Kanneelsäurealdehyd, Kanneelöl, Gewürznelgöl, Thymianöl. — II. 20—10-mal giftiger als A.: Nitrobenzol, Pfefferminzöl, Muskatöl, Sternanisöl, Wermutöl, Carvol, Bittermandelöl, Benzaldehyd. — III. 20 bis 10-mal giftiger: Citronenöl, Neroliöl, Ananasöl, Quittenöl, Aprikosenöl, Carven, Angelikawurzelöl, Pfirsichöl. — IV. 10—5-mal giftiger: Apfelöl, Birnenöl, Angelikasaamenöl, Anisöl, Amylalkohol, künstliches Kognaköl, Johannisbeeröl, Anethol, Citronenöl, Kognaköl, Himbeeröl. — V. 5—2-mal giftiger: Isobutylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Erdbeeröl. — Wie man sieht, steigt die Giftigkeit von den Alkoholen und Äthern zu Terpenen—Ketonen—Aldehyden—Phenolen. (Hand. IV. Vlaamish Nat.-Geneesk. Congres. Brüssel 30/10. 1900; Sep. v. Vf.) MÜHLERT.

Franz Müller, Über Acetonglucosurie. Die Glucosurie, welche, wie RUSCHHAUPT (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 44. 127; C. 1900. I. 1036) zeigte, bei Kaninchen, Hunden und Katzen nach Actoneinatmung auftritt, ist nach den Verss. des Vf.'s durchaus keine konstante Begleiterscheinung der Acetonnarkose, sondern wahrscheinlich durch sekundäre Schädigungen (Dyspnoe, Abkühlung des Organismus) bedingt.

(Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 61—67. 27/6. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.)
BURIAN.

H. Kunz-Krause, *Chemische Beiträge zur Silbertherapie. I. Über eine Methode zum Nachweis minimaler Mengen von Silber in organischen Geweben.* Die zu den Verss. verwendeten Organe etc. stammten von einem Kaninchen, welchem 40 ccm einer Lsg. von 1 Argent. coll., 1 Album. ovi, 0,7 NaCl, auf 100 dest. W., in intravenöser Form in die Jugularis eingeführt war. Die Gesamtmenge betrug 0,4 g met. Ag, oder 0,2390 g pro kg Körpergewicht. Zwischen der Unters. u. der Einführung des Ag lagen 9 Tage.

Die Untersuchungsobjekte wurden in üblicher Weise mit HCl und KClO₃ behandelt, die Verdampfungsrückstände in W. aufgenommen, die wss. Lsgg. filtriert u. mit NaCl im Dunklen mehrere Tage stehen gelassen. Die dabei ev. entstandenen Ndd. wurden nach vorsichtigem Abhebern der Fl. in Uhrgläser gespült u. auf weißer Unterlage unter Verwendung einer Sammellinse der Einw. des direkten Sonnenlichtes ausgesetzt. Es entsteht dann die für AgCl charakteristische schwarzblaue Verfärbung der Niederschlagspartikelchen, die man in einem Tropfen NH₃ löst und mit HNO₃ wieder ausfällen kann. — Die Filter mit den Rückständen, die oben von der KClO₃-Behandlung gewonnen waren, wurden getrocknet u. verascht, die Asche wurde in HNO₃ gel., der Säureüberschuß abgedampft, der Rückstand mit W. aufgenommen und die wss. Lsg., wie oben angegeben, behufs weiterer Identifizierung des Ag behandelt. Die Filter, die Chlorsilber zurückgehalten haben können, wurden mit NH₃ gewaschen u. die ammoniakalische Lsg. zum Nachweis von AgCl benutzt. Selbst die Gefäße, in die denen das Material mit HCl und KClO₃ behandelt war, werden in gleicher Weise mit NH₃ ausgespült und die Lsg. auf Ag untersucht.

Im Pankreas, Gehirn, Ilio-psoas, in der Leber, im Brustbein und in der Muskulatur, im Kniegelenk, Magen, Harn u. in der Galle war Ag nicht nachzuweisen. Dagegen war es vorhanden in der Milz, im Darm und im Herz mit Lunge u. in den Nieren (Therap. Monatsh. 15. Nr. 8. Sep. v. Vf. Lab. der Chem. Abtg. tierärztl. Hochsch. Dresden.)
PROSKAUER.

H. Kunz-Krause, *Chemische Beiträge zur Silbertherapie. II. Über die Verteilung des Silbers im Organismus nach endorenöser Einführung in kolloidaler Form.* Vf. schließt aus seinen Verss., daß im unmittelbaren Anschluß an die Einführung von Ag in kolloidaler Form Ag wohl eine allgemeine Verteilung über den gesamten Organismus durch den Blutstrom stattfindet, daß diese aber nur eine vorübergehende ist, und daß selbst von den Hauptablagerungsorten des Ag dieses nach kurzer Zeit wieder zur Ausscheidung gelangt. (Therap. Monatsh. 15. Nr. 10. Sep. v. Vf.)
PROSKAUER.

Analytische Chemie.

C. A. Jungclaussen, *Phenolphthaleïn als Indikator bei den Sättigungsanalysen des D. A. IV.* (Vgl. S. 145.) Das zur Darst. von n.-Kalilauge und den daraus bereiteten $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ n.-Kalilaugen verwandte KOH enthält meist einige % K₂CO₃. Stellt man eine solche Kalilauge auf n.-HCl mittels Phenolphthaleïn ein und prüft dann deren Richtigkeit unter Anwendung von Jodeosin als Indikator (welches nach dem D. A.-B. IV bei den $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ n.-Kalilsgg. benutzt werden soll), so verbraucht man nun etwas weniger (ca. 1%) n.-Kalilauge. Der Fehler rührt von dem vorhandenen K₂CO₃ her, welches 1 HCl zur B. von KHCO₃ verbraucht. KHCO₃ rötet aber Phenolphthaleïn nicht, während mit Jodeosin dieser Mehrverbrauch von HCl mit titriert wird. Man kann also solche mit Phenolphthaleïn eingestellten verd.

Normalisgg. nicht ohne weiteres für die mittels Jodeosin zu bewerkstelligenden Titrations verwenden. (Arch. der Pharm. **239**. 353—58. [8/5.] Hamburg.) v. SODEN.

H. Pellat, *Bestimmung des Drehungsvermögens des Zuckers. Seine Änderung mit der Temperatur und mit der Wellenlänge.* Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung der vom Finanzministerium eingesetzten Kommission zur Einführung einheitlicher Methoden in der Alkohol- u. Zuckeranalyse unternommen. Sie betrifft folgende drei Punkte: 1. Bestimmung der Zuckermenge, welche in 100 ccm Lsg. von 20° enthalten sein muß, um im 20 cm-Rohr eine Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtstrahls (Linie D des Natriumlichts) um 21,67° herbeizuführen. Gefunden wurde der Wert 16,285 g, korrigiert: 16,275, für die Praxis abgerundet: 16,28. — 2. Bestimmung der Änderung des Drehungsvermögens des Zuckers für Lsgg. n. Konzentration und die Linie D des Natriumlichts. — 3. Bestimmung der Änderung des Drehungsvermögens n. Zuckerisgg. mit der Wellenlänge des verwendeten Lichts. — Der bei der Arbeit benutzte App. war ein von JOHN konstruierter, modifizierter LAURENT'scher Halbschattenapparat. (Ann. Chim. Phys. [7] **23**. 289—316. Juli.)

DÜSTERBEHN.

Walther Hempel, *Methoden zur Heizwertbestimmung der Gase.* Vf. hat eine kalorimetrische Methode zur Heizwertbestimmung von Gasen ausgearbeitet, welche sich als sehr brauchbar erwiesen hat. App. und Arbeitsweise werden genau beschrieben. Handelt es sich um die Kontrolle eines Betriebes, so kann man vermittelt eines empirisch geeichten Instrumentes, vom Vf. Flammenkalorimeter genannt, aus der Flammenhöhe, welche ein Gas beim Verbrennen giebt, einen ungefähren Schlufs auf seinen Heizwert ziehen. Die Flamme wird um so größer, je höher der Heizwert steigt, was seinen Grund darin hat, daß ein Gas von hohem Heizwert natürlich dementsprechend mehr Sauerstoff zu seiner Verbrennung braucht, infolgedessen die Flamme sich verlängern muß, damit aus der Luft der zur Verbrennung nötige Sauerstoff eintreten kann. Da die zur Zers. verschiedener Gase notwendige Wärme nicht gleich ist, so sind ganz genaue Messungen auf diese Weise nicht möglich. Da die Messungen aber in wenigen Sekunden ausführbar sind, so ist der App. für die Kontrolle eines Betriebes sehr wertvoll. (Z. f. angew. Ch. **14**. 713—16. 9/7. [31/5.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden.)

WOY.

L. W. Winkler, *Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern.* Vf. hat an seiner Methode (Chem.-Ztg. **23**. 454; C. **99**. II. 142) einige Verbesserungen angebracht. Bei der NH_3 -Bestimmung ist das nach besonderer Angabe (Chem.-Ztg. **23**. 541; C. **99**. II. 320) hergestellte NESSLER'sche Reagens ein vorzügliches Mittel, um die sonst leicht schimmelnde Seignettesalzlsg. dauernd haltbar zu machen. Man löst 50 g kristallisiertes Seignettesalz in 100 ccm w. W. und giebt zur filtrierten Lsg. 5 ccm NESSLER's Reagens zu. Die Lsg. ist im Dunkeln aufzubewahren. Da das käufliche Seignettesalz fast immer Spuren von Ammoniak enthält, so ist die Fl. anfangs gelblich, nach 2—3 tägigem Stehen wird sie jedoch unter Ausscheidung eines gelben Nd. farblos. Die beiden Reagenzien, nach gleichen Voll. gemischt, aufzubewahren, ist nicht ratsam, da sich alsbald Merkurjodid ausscheidet. Zur Bestimmung der Salpetersäure kann man Brucin in Substanz (1—2 cg) zugeben. Nitratreiche WW. sind auf 1—10 mg N_2O_5 pro Liter zu verdünnen. Anstatt der Kölbchen sind eigens aus einer dünnwandigen Glasröhre von ca. 3 cm Durchmesser erzeugte cylinderförmige, langhalsige Glasfläschchen von annähernd 50 ccm Inhalt zu empfehlen, welche von Dr. KARL KISS, glastechnisches Institut in Budapest, bezogen werden können. Die Ggw. organischer Substanzen beeinflusst das Resultat nicht merklich. Salpetrige S. verhält sich Brucin gegenüber genau wie Salpetersäure. Bei Bestimmung der salpetrigen S. zeigten die

neueren Verss., dafs, wenn das Kaliumhydrocarbonat aus nicht zu kleinen Krystallen besteht, dasselbe auch auf einmal in die Fl. gestrent werden kann. Das Kaliumjodid (0,1—0,2 g) wird nach 1 Minute langer Gasentw. zugesetzt, das ausgeschiedene Jod wird nach Verlauf von 5 Minuten titriert. Vf. konserviert die Stärkelsg. (1 g Stärke: 500 W.) ohne jeden Zusatz nur durch Sterilisation der nach 24 Stunden abfiltrierten klaren Fl. durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 100°, oder indem er die frisch gekochte, trübe Stärkelsg. in kochend heifsem Zustande auf gut vorgewärmte Fläschchen verteilt u. dieselben sofort mit einem Wattebausch verschließt. (Chem.-Ztg. 25. 586—87. 10/7. Univ. Lab. von Prof. C. v. THAN-Budapest.) Woy.

G. Watson Gray, *Bestimmung von Calcium in hochprozentigem Ferrosilicium.*

Vf. fand, dafs Ferrosilicium zuweilen in gröfserer Menge Ca enthält. Während sich niedriger prozentiges Ferrosilicium in SS. löst, ist dies bei hochprozentigem Ferrosilicium nicht der Fall, und letzteres mufs deshalb durch ein von Ca und Mg freies Material aufgeschlossen werden. Vf. empfiehlt, hochprozentiges Ferrosilicium durch Schmelzen mit Alkalicarbonat aufzuschliessen, wobei Zers. entsprechend der Gleichung:



erfolgt. Es kann sowohl K_2CO_3 , als auch die gewöhnliche Schmelzmischung verwandt werden. Die Art der Ausführung ist im wesentlichen die gleiche, wie bei einer gewöhnlichen Analyse. 1 g fein gepulvertes Ferrosilicium wird mit 4 g Kaliumnatriumcarbonat zum Schmelzen gebracht. Die Schmelze wird mit W. und HCl ausgelaugt und das an den Tiegelwänden haftende, schwerlösliche Fe durch Schmelzen mit $KHSO_4$ in eine lösliche Form übergeführt. Durch Zusatz von 10 ccm HNO_3 zu dem in einer Porzellanschale befindlichen Gemisch wird das Fe vollständig in Lsg. gebracht und SiO_2 , Fe, Mn, Al, Cr, Ca und Mg in der üblichen Weise getrennt. S, P und C müssen in besonderen Proben, wie beim Ferrochrom, bestimmt werden. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 538—39. 29/6. [16/5.*] Newcastle.) ALEXANDER.

C. Zengelis, *Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür.* Bequemer als die Oxydation von Ferrosalzen mit K-Permanganat, welche überdies, wie bekannt, durch die Gegenwart von Chloriden stark beeinflusst wird, ist für die mafsanalytische Bestimmung des Eisens die Reduktion von Ferrisalzen mit Zinnchlorür. Für dieses Verfahren hat es bisher nur an einem geeigneten Indikator gefehlt. Bei dem Zurücktitrieren des überschüssigen $SnCl_2$ mit Jodjodkalium vergrößern sich die Fehlerquellen infolge der doppelten Titration; die Entfärbung der gelben Chloridlösung ist nicht scharf zu erkennen; die Anwendung von K-Rhodanat bringt ebenfalls den Übelstand mit sich, dafs das Verschwinden einer Färbung als Endpunkt gelten mufs. Alle diese Übelstände vermeidet man bei Anwendung von *Molybdaten* als Indikator; letztere werden von $SnCl_2$ u. Cu_2Cl_2 (nicht aber von $FeCl_2$) unter B. von *Molybdänblau* reduziert; das Auftreten der blauen Färbung ist hierbei so scharf, dafs die Anwesenheit von nur 0,000001 g $SnCl_2$ ohne Schwierigkeit zu erkennen ist. — Man arbeitet wie folgt: Die Eisenoxyd-lsg., welche ziemlich stark salzsauer sein darf, wird bei ruhigem Sieden mit $SnCl_2$, bis zum annähernden Verschwinden ihrer Färbung versetzt; zeigt eine Molybdänlsg., in einer kleinen Schale mit 1—2 Tropfen der sd. Fl. versetzt, eine Färbung wie verd. Cu-Sulfatlsg., so ist die Rk. beendigt; anderenfalls fügt man noch 1 Tropfen $SnCl_2$ hinzu, läfst mindestens 1 Min. sieden und wiederholt die Tüpfelprobe. — Die Resultate fallen sehr genau aus. — In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte, welche nach den verschiedenen, oben angedeuteten Verff. erzielt wurden, zusammengestellt. 20 ccm der $FeCl_3$ -Lsg. entsprachen:

bei der Zurücktitrierung mit Jod	10,014 ccm $SnCl_2$ -Lsg.
ohne Anwendung eines Indikators	10,26 „ „

mit Rhodankalium als Indikator	10,07	ccm	SnCl ₂ -Lsg.
mit molybdänsaurem Natrium	10,04	„	„
Theorie (gewichtsanalyt. als Fe ₂ O ₃ bestimmt) .	10,12	„	„

Das neue Verf. läßt sich natürlich auch umgekehrt zur maßanalytischen Bestimmung des *Zinns* verwerten, wenn man das SnCl₂ mit FeCl₃ oxydiert und den Überschufs des letzteren zurückmißt; hierbei wurden in einem Barrenzinn, das nach der Gewichtsanalyse 99,52% Sn enthielt, durchschnittlich 99,39% Sn gefunden. — Als Reagens dient am besten Na-Molybdat, denn das käufliche NH₄-Molybdat wird von SnCl₂ nur reduziert, wenn es frisch bereitet ist; die Fähigkeit zur Reduktion u. B. von Molybdänblau erlangt das NH₄-Salz jedoch merkwürdigerweise wieder, wenn seine Lsg. mit einer Spur von phosphor- oder arsen-, nicht aber von antimonsauren Salzen versetzt wird. Vermutlich handelt es sich hier um eine katalytische Wirkung der ersteren SS., welche zur B. einer bestimmten Hydrationsstufe führt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2046—50. 6/7. [24/6.] Athen.) STELZNER.

George L. Norris, *Die Bestimmung von Mangan in Ferromangan und von Nickel im Stahl*. In analoger Weise, wie bei der Äthermethode zur Bestimmung von Nickel im Stahl, benutzt Vf. die Löslichkeit des Ferrichlorids in Ä. zur Bestimmung von Mangan in Ferromangan. 0,5 g Ferromangan werden in 15 ccm HNO₃ (D. 1,42) gelöst, die Lsg. zur Trockne verdampft und der Rückstand in 30 ccm verd. HCl gelöst. Diese Lsg. wird in einem 200 ccm fassenden Schütteltrichter, nach Hinzufügen einiger Tropfen Br, zuerst mit 40—50 ccm Aceton und dann mit 75 ccm Ä. durchgeschüttelt. Die wss. Schicht wird von der äth. getrennt, die im Trichter haften gebliebenen Anteile durch Nachspülen mit etwas verd. HCl entfernt, mit 300 ccm h. W. verd. und durch Zusatz von 20 ccm 10%iger Natriumammoniumphosphatlsg. u. überschüssigem NH₃ das Mangan als Phosphat gefällt. Der Nd. wird verascht und gewogen, in etwas verd. HCl wieder gelöst und die zurückbleibende SiO₂ zurück gewogen. Ist Cr zugegen, so kann dasselbe aus der schwach salzsauren Lsg. der Phosphate bei Ggw. von Natriumacetat wieder als Phosphat ausgefällt werden. — Da Aceton sowohl in W. als auch in Ä. l. ist, befördert dessen Ggw. die Löslichkeit des FeCl₃ in Ä. — In Erzen u. im Stahl kann Mn auf die gleiche Weise bestimmt werden.

Zur Bestimmung von Ni im Stahl wird 1 g Stahl in 20 ccm HNO₃ (D. 1,20) gelöst, die Lsg. zur Trockne verdampft, der Rückstand in 30 ccm verd. HCl gelöst, diese Lsg. mit 40 ccm Aceton versetzt u. zweimal mit je 50 ccm Ä. geschüttelt. Aus der mit 300 ccm h. W. versetzten wss. Lsg. werden Mn, Cr, Al und Spuren von Fe durch Zusatz von 10 g Natriumacetat, 10 ccm 10%iger Natriumammoniumphosphatlsg. und überschüssigem NH₃ als Phosphate gefällt. Aus dem wieder angesäuerten Filtrate wird Cu als CuS gefällt. Das Filtrat davon wird mit NH₃ nahezu neutralisiert, zum Sieden erhitzt u. Ni als NiS gefällt, das verascht u. als Oxyd gewogen wird. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 551. 29/6. [24/5.*] New-York.) ALEXANDER.

Arthur Rosenheim u. Ernst Huldshinsky, *Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt*. Bei ihren Unterss. über Metalldoppelrhodanide fanden ROSENHEIM u. R. COHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1111; Z. anorg. Ch. 27. 280; C. 1900. I. 1124; 1901. II. 199), daß das Kobalt gut charakterisierte, in Aceton, Ä., AA. ll., komplexe Verb. des Typus R₂Co(SCN)₄ + aq bildet, während das Nickel lediglich Doppelsalze erzeugt, die in W. l., in AA. jedoch nur wenig l. sind. Diese Differenzen in der Löslichkeit der Rhodanide mußten für eine quantitative Trennung des Ni und Co verwertbar sein. In der That hat schon H. VOGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 2314) mitgeteilt, daß man Co qualitativ neben Ni (und Fe) nachweisen kann, indem man die mit Alkalirhodanid versetzte Lsg. mit Amylalkohol und Ä., ausschüttelt; ist Co selbst nur in geringer Menge vorhanden, so färbt sich

das Solvens blau. TREADWELL hat neuerdings (Z. anorg. Ch. 26. 108; C. 1901. I. 421) gezeigt, daß diese Rk. nicht auf die B. von Kobaltrhodanid, $\text{Co}(\text{SCN})_4$, + aq, sondern von Alkalikobaltrhodaniden, $\text{R}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$, zurückzuführen ist. — Da in verd. wss. Lsgg. das komplexe Anion, $\text{Co}(\text{SCN})_4$, zerfällt, so muß man, um die Dissociation zurückzudrängen, in möglichst konz. wss. Lsg. und unter Verwendung eines großen Überschusses an Alkalirhodanid arbeiten. Da ferner auch die Nickeldoppelrhodanide in AA. etwas l. sind, so muß die Menge des Lösungsmittels so weit als angängig beschränkt werden. Als bestes Solvens erwies sich ein Gemisch von 25 Vol. Ä. mit 1 Vol. Amylalkohol. Für die Ausführung des Vers. diente der J. W. ROTHE'sche Apparat (Mitteil. d. kgl. techn. Versuchsanst. Berlin 10. 132; Stahl und Eisen 1892. 1052), welcher in den Hüttenlaboratorien zur Trennung des Eisens von anderen Elementen dient. Der auf einem Holzgestell montierte Apparat besteht aus zwei parallel angeordneten cylindrischen Schütteltrichtern von je 200 ccm Inhalt, die am oberen Ende mit durch Glashähne verschließbaren Einfüllröhren versehen sind und am unteren Ende durch einen mit Kapillaren verbundenen Dreiweghahn kommunizieren. In das eine Schüttelgefäß füllt man die zu extrahierende Lsg., in das andere das Lösungsmittel ein. Nachdem die Kommunikation zwischen den beiden Gefäßen hergestellt ist, preßt man mit Hilfe eines kleinen Handgebläses das Solvens durch die zu extrahierende Fl. hindurch, schüttelt, läßt die Schichten sich trennen, treibt die wss. Fl. in das andere Gefäß hinüber und läßt die Lsg. ablaufen. Sind, neben viel Nickel, nur sehr geringe Mengen Kobalt vorhanden, so muß das Ausschütteln wiederholt werden; im allgemeinen wird beim zweiten Ausschütteln das Solvens jedoch schon nicht mehr gefärbt erscheinen. Nach beendiger Extraktion wird die wss. Lsg. verdunstet, das Ammoniumrhodanid durch Glühen zersört, der Rückstand mit verd. Salpetersäure extrahiert und das Ni elektrolytisch bestimmt. Der Ätheramylalkoholsg. entzieht man das Co durch Ausschütteln mit 10%ig. Schwefelsäure; die Lsg. wird konz., durch vorsichtiges Erhitzen von Schwefelsäure befreit, mit Ammoniak neutralisiert und nach Zusatz von NH_4 -Oxalat elektrolysiert. Das Verf. erwies sich als schnell u. sehr genau. In einem *Kobalt-Nickelerx aus Zemberg* wurden gefunden:

	Durch Ausschütteln		Nach d. Nitritmethode
Co	3,98,	3,96%	4,07%
Ni	15,64,	15,61%	15,52%

Der Kobaltgehalt einer Reichsnickelmünze ergab sich zu 0,079 u. 0,075%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2050—57. 6/7. [10/6.*] Wissensch. chem. Lab. Berlin N.)

STELZNER.

G. Roch, *Salicylsulfonsäure als Eiweißreagens*. Die von A. PRAUM (S. 322) in jüngster Zeit als Schichtprobe zum Nachweise von Eiweißspuren im Harn empfohlene Salicylsulfonsäure war vom Vf. schon früher (Pharm. Centr.-H. 30. 549; C. 89. II. 703) zum gleichen Zwecke vorgeschlagen worden. Vf. stellt das Reagens aus 13 g Salicylsäure u. 20 reiner Schwefelsäure in der Wärme her; man l. die M. in 67 g W. auf und besitzt somit eine ca. 20%ige Lsg. der Salicylsulfonsäure. Die noch vorhandene freie Schwefelsäure beeinträchtigt nicht die Rk., durch die noch 0,0025% Eiweiß deutlich angezeigt wird. (Pharm. Centr.-H. 42. 393. 27/6.)

PROSKAUER.

G. Arth, *Beobachtungen über das Wasserstoffsperoxyd des Handels*. Zum Nachweis von Oxalsäure, die dem Handelspräparat von H_2O_2 zugesetzt werden soll, kann man sich der Titration mittels KMnO_4 nicht ohne weiteres bedienen. Es wurde empfohlen, 100—200 ccm H_2O_2 mit NH_3 schwach alkal. zu machen und dann CaCl_2 hinzuzufügen. Die entstandene Trübung soll filtriert, mit NH_3 -haltigem W. gewaschen werden, bis KMnO_4 in saurer Lsg. vom Waschwasser nicht mehr zers. wird, dann in sehr verd. H_2SO_4 gelöst werden; diese Lsg. prüft man mit KMnO_4 . Aber auch

dieses Verf. ist unsicher, weil der Nd., der sich in der ammoniakalischen Lsg. von H_2O_2 mit $CaCl_2$ bildet, häufig Calciumsuperoxydhydrat ist und nicht Calciumoxalat, und weil Verunreinigungen der H_2SO_4 die Ggw. von Oxalsäure vortäuschen können. Der Nd. entspricht im ersteren Falle der Verb. $CaO_2 \cdot 8H_2O$. Ein mit Oxalsäure oder einem Oxalat versetztes H_2O_2 , nimmt übrigens schnell an Chamäleonverbrauch ab, es entwickelt ununterbrochen Gasblasen. Die Titration des H_2O_2 soll man event. mit einer 5,659 g $KMnO_4$ im Liter enthaltenden Lsg. ausführen, von der jedes ccm direkt das Volum des disponiblen O angiebt. (Mon. scient. [4] 15. II. 435—36.)

PROSKAUER.

Ferreira da Silva, *Über die Empfindlichkeit der Methoden zum Nachweis der Salicylsäure im Wein*. Vf. giebt eine ausführliche Zusammenstellung der in verschiedenen Ländern eingeführten Methoden. Auf Grund vergleichender Verss. erklärt er die deutsche sog. Reichsmethode für die empfindlichste (1 : 200 000). Die Methode WEIGERT-RÖSLER ist auf 1 : 100 000 empfindlich, die Methode des Pariser städtischen Laboratoriums auf 1 : 33 000. (Rev. intern. falsific. 14. 68—70. Mai—Juni. Städt. Lab. zu Paris.)

WOY.

Hugo Mastbaum, *Zum Nachweis von Salicylsäure in Weinen*. Auf die Er widerung von FERREIRA DA SILVA (Chem. Ztg. 25. 548) betont Vf. als Kernpunkt der Streitfrage, das die sogenannte salicylsäureähnliche Substanz der Weine wirkliche Salicylsäure ist, und das es infolgedessen zur Beurteilung eines Weines bezüglich des Zusatzes von Salicylsäure auf die Isolierungsmethode, bezw. auf das zur Untersuchung zu verwendende Weinquantum garnicht ankommt, sondern darauf, ob die in einem verdächtigen Wein gefundene Menge Salicylsäure diejenige von Naturweinen der betreffenden Lage und desselben Jahrgangs wesentlich übersteigt. (Chem.-Ztg. 25. 602. 13/7. [5/7.] Lissabon.)

WOY.

Richard Braun, *Nachweis des Glykogens in Hefezellen*. Vf. hat auf Veranlassung von H. WILL die von letzterem früher gemachten Angaben unter Beachtung der von MEISSNER hervorgehobenen Gesichtspunkte (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 517. 545; C. 1900. II. 771. 1026) nachgeprüft und bestätigt die Resultate WILL's. Dies betrifft sowohl die Entwicklungsgeschichte der Hefezelle als besonders das Auftreten und Verschwinden des Glykogens bei der Sprossung der ruhenden Zelle und beim Übergang der sich entwickelnden Zelle in den Ruhezustand. Die MEISSNER'sche Jodjodkaliumlsg. (20 g KJ, 7 g J in 100 ccm destilliertem W.) ist zu konz. und zum sicheren Nachweis von Glykogen in Hefezellen nicht geeignet, so das auch, abgesehen von anderem, die von ihm aus seinen Unterr. an Weinhefen gezogenen Schlussfolgerungen nicht ohne weiteres hingenommen werden können. Die WILL'sche Lsg. (3 g KJ in 60 ccm destilliertem W. und 1 g J) giebt die Glykogenrk. sehr charakteristisch, indem die Färbung der von Glykogen reichlich durchsetzten Plasmapartien der Hefezelle schliesslich eine mahagonibraune und von der durch konz. Jodjodkaliumlösung hervorgerufenen Färbung des Plasmas deutlich verschiedene ist. Die mahagonibraune Färbung erstreckt sich nicht auf den ganzen Zellinhalt. Diese differenzierte Färbung in der Zelle tritt um so deutlicher hervor, als die Färbung der umgebenden Fl. nicht störend wirkt. Bei Anwendung der verdünnteren Jodlsg. wird der Zellinhalt nicht oder kaum kontrahiert, bei der konzentrierteren schrumpfen aber die Zellen und nehmen eine tiefe, dunkelbraune Färbung an, so das eine Differenzierung in der Färbung des Zellinhaltes hier ausgeschlossen ist.

Diese und noch andere Erscheinungen, die der Vf. erwähnt, zeigen, das der Glykogenachweis mit konzentrierteren Jodjodkaliumlsgg. sehr erschwert, wenn nicht unmöglich ist. Speziell bei entwicklungsgeschichtlichen Studien an Hefezellen erscheint zum Nachweis über das Verschwinden des Glykogens eine verdünntere Jodlsg.

unerlässlich, um nicht Täuschungen unterworfen zu sein. (Z. ges. Brauw. 24. 397 bis 398. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei. München.) PROSKAUER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 122567 vom 19/6. 1900. [19/7. 1901].

Basler chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Sulfonsäureamiden und von Saccharin*. Beim Einleiten von Chlor in ammoniakal. Lsgg. von aromatischen Sulfinsäuren entstehen die entsprechenden Sulfonsäureamide; am besten wendet man 38–40° warme verd. alkoh. Lsgg. an, hierbei werden bei genügender Menge Ammoniak die aus den o-Sulfibenzoësäureestern entstehenden Amide direkt in das Ammoniumsalz des Saccharins übergeführt, so daß man aus den o-Sulfibenzoësäureestern in einer Operation direkt Saccharin erhält. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Benzolsulfamid aus Benzolsulfinsäure, von Toluolsulfamid aus Toluolsulfinsäure und von Saccharin aus o-Sulfibenzoësäuremethylester.

Kl. 12o. Nr. 122701 vom 3/1. 1900. [20/7. 1901].

Caesar Pomeranz, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Äthoxyisoeugenol (Propenylbrenzkatechinäthoxymethyläther)*. Die Umlagerung von Safrol in Isosafrol und die Anlagerung von Äthylalkohol findet gleichzeitig statt, wenn man Safrol mit alkoh. Kali unter Druck auf etwa 150° erhitzt; es entsteht Äthoxyisoeugenol, $C_8H_8(CH:CH \cdot CH_3)(OCH_2OC_2H_5)(OH)^4$. Das Äthoxyisoeugenol, Kp_{22} , 172°, ist farblos, nahezu geruchlos und wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lsg. grün gefärbt.

Kl. 12p. Nr. 122474 vom 31/5. 1900. [17/7. 1901].

Ernst Erdmann, Halle a/S., *Verfahren zur Darstellung aromatischer Basen*. Bei der Einw. von Formaldehyd auf die wss. Lsgg. der salzsauren Salze para-substituierter primärer, aromatischer Amine bei Ggw. oder Ausschluß von freier Salzsäure entstehen stark gelb gefärbte Lsgg., welche die salzsauren Salze neuer Basen von der empirischen Zus. der Anhydroformaldehydbasen enthalten. Die durch Übersättigen mit Soda und Abreiben des überschüssigen Amins mit Wasserdampf meist als amorphe Substanzen gewonnenen neuen Basen sind gegen Mineralsäuren vollkommen beständig, im Gegensatz zu den durch Einw. von Formaldehyd auf freie Anilinasen darstellbaren Anhydroformaldehydverb.; sie bilden mit nicht zu verd. Mineralsäuren Salze, welche sich in h. W. l., mit salpetriger S. entstehen Nitrosamine. Auf Platinblech erhitzt, schm. sie zu klarer Fl., welche bei höherem Erhitzen verdampft unter Zurücklassung eines Rückstandes von schwer verbrennlicher Kohle. Die salzsauren Salze der neuen Basen vermindern die Säureempfindlichkeit von mit substantiven, säureempfindlichen Farbstoffen gefärbter Baumwolle. Die Base aus salzsaurem *m*-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) schm. bei 62–65°, aus *p*-Toluidin bei 65–70°, beide amorph. Die Base aus salzsaurem *p*-Chloranilin bildet kompakte, glänzende Kryställchen (aus h. W.) von gelber Farbe, F. 188°; das in weißen Prismen krystallisierende Chlorhydrat ist swl. in W.

Kl. 12p. Nr. 122475 vom 23/8. 1900. [12/7. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Perinaphthylendiamins und seiner Derivate mit Aceton*. Behandelt man Perinaphthylendiamin oder seine Derivate; zweckmäßig in schwach saurer Lsg. mit Aceton, so entstehen Kondensationsprodd., die gegen SS. beständig sind und Azofarbstoffe liefern, die beständig sind als die aus den Aus-

gangsmaterialien direkt darstellbaren Azofarbstoffe. Das Prod. aus α_1 - α_1 -Naphtylendiamin- α_2 -sulfosäure hat die Zus. $C_{13}H_{14}N_2SO_3$, dasjenige aus α_1 - α_1 -Naphtylendiamin, $C_{13}H_{14}N_2$, giebt mit p-Nitrodiazobenzolchlorid eine olivgrüne Färbung, ebenso wie das Kondensationsprod. aus α_2 -Chlor- α_1 - α_1 -naphtylendiamin; letzteres wird aus dem α_2 -Chlor- α_1 - α_1 -dinitronaphtalin vom F. 180° durch Reduktion z. B. mit Zinn und Salzsäure gewonnen, sein Sulfat ist nahezu unl. in W.

Kl. 12 p. Nr. 122 607 vom 19/6. 1900. [20/7. 1901].

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Mesochlor- und Mesobromakridin*. Thioakridon (vgl. Patentschrift 120586; C. 1901. I. 1254) giebt mit Phosphorpentachlorid, bezw. mit Brom und rotem Phosphor Mesochlor-, bezw. Mesobromakridin. Das so erhältliche Mesochlorakridin, F. 122°, ist identisch mit dem aus Akridon dargestellten Mesochlorakridin. Mesobromakridin schm. bei 116–117°, bei seiner Darst. entsteht noch ein zweiter basischer Körper, F. 255°, der infolge seiner Unlöslichkeit in Äther entfernt werden kann.

Kl. 22 b. Nr. 122 854 vom 4/9. 1900. [19/7. 1901].

Fritz Pollak, Wien, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs*. Durch Kondensation von 1,8-Naphtylendiamin-3,6-disulfosäure mit Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid mit oder ohne Anwendung eines Kondensationsmittels, wie Schwefelsäure, Chlorzink etc., entsteht ein gelber Farbstoff, der bisher noch nicht beschrieben worden ist, und der sich durch seine klare Nüance wie auch sein Egalisierungsvermögen auszeichnet. Er löst sich in Schwefelsäure mit gelblich roter Farbe auf. In A. ist er swl. Chlorbarium fällt aus seiner wss. Lsg. ein orangerotes, schwerlösliches Barytsalz. Die Färbungen, welche sich mit diesem Farbstoff erzielen lassen, sind den mit *Metanilgelb* erhältlichen sehr ähnlich, aber feuriger in der Nüance u. durchaus beständig gegen den Einfluss von Licht, Mineralsäuren, Chlor oder schwefeliger Säure. Durch Alkalien werden sie bei Temperaturen unter 63° C. nicht angegriffen, durch kochende Alkalien jedoch rasch zerstört, wobei sowohl die Faser wie das Bad völlig farblos erscheinen.

Kl. 22 a. Nr. 122 826 vom 30/5. 99. [19/7. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von schwarzen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen*. Wie beim Zusammenschmelzen von p-Amidophenolen mit Oxyazoverbb. mit Schwefel gemäß Patent 122827 (vgl. S. 383) werden auch beim Ersatz der dort genannten Oxyazoverbb. durch Amidoazobenzol, bezw. o-Amidoazotoluol unter Anwendung oder Fortfall von Verdünnungsmitteln schwarze Schwefelfarbstoffe erhalten. Auch hier ist an Stelle von p-Amidophenol noch Amido-o-kresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) für die Rk. geeignet.

Kl. 53 i. Nr. 122 690 vom 29/3. 99. [24/7. 1901].

Tropon, G. m. b. H., Bonn a. Rh., *Verfahren zur Entbitterung von Lupinen und zur Gewinnung bitterstoffreicher Eiweißstoffe aus den Lupinen*. Die Lupinen werden mittels eines mit flüchtigem Alkali (NH_3) oder einer flüchtigen S. (Essigsäure) versetzten Lösungsmittels (Bzn.) von Fett befreit u. der Rückstand wird mit W. ausgelaugt, aus welchem die Eiweißstoffe durch Neutralisierung frei von Bitterstoffen gefällt werden können. Der Rückstand stellt dann einen weißlich gelben, nach Bohnen oder Erbsen schmeckenden Körper dar; in Verlust sind nur das Fett und die Bitterstoffe gegangen.