

## Apparate.

E. Rupp, *Über einige Laboratoriumsapparate.* Fig. 27 illustriert eine neue doppelt-wirkende *Waschflasche*, deren zwei ineinander liegende Behälter entweder mit der gleichen oder zwei verschiedenen Waschl. beschickt werden können. An den die Gasröhren tragenden Hohlstopfen ist ein bis in das untere Drittel des äußeren Flaschenmantels hineinreichender Flüssigkeitsbehälter angeschmolzen. Nachdem das Gas diesen passiert hat, tritt es zu erneuter Waschung in das Außengefäß ein und wird von da durch eine die Innenflasche durchsetzende Röhre abgeführt.

Die Waschflasche wird außerdem in einer zweiten Form konstruiert, bei der durch bauchige Erweiterungen der Einleitungsröhren ein Zurücksteigen der Waschl. bei negativem Gasdrucke vermieden wird.

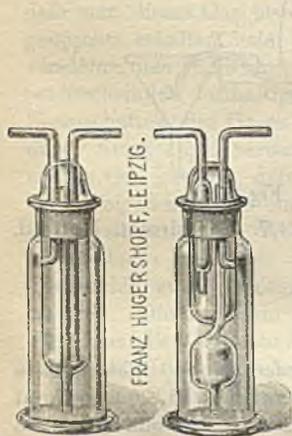


Fig. 27.

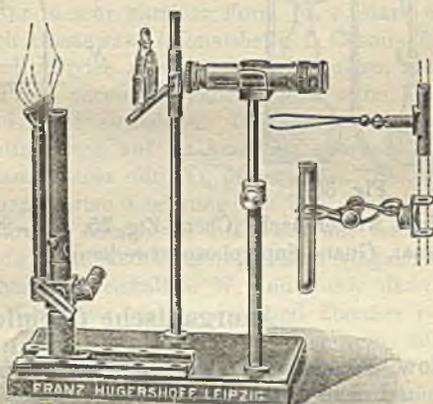


Fig. 28.



Fig. 29.

Fig. 28 erläutert ein *Stativ für spektralanalytische Untersuchungen*, welches die Träger für ein horizontal und vertikal verschiebbares Spektroskop à vision directe, für das Untersuchungsobjekt, ferner eine Leucht- und Bunsenflamme in einer einzigen für immer genau ausgerichteten Anordnung enthält. Die hintereinanderliegenden Brenner werden an einem gemeinschaftlichen Gaszuführungsstück durch einfache Hahnüberdrehung gespeist und sind vermittelt Keilschlitten dem Spektroskop beliebig zu nähern. Die seitlich stehende Stativstange trägt vertikal verschiebbar einen Reagenrohrhalter, einen Halter für Fläschchen der bekannten flachen Form zur Unters. von Fl. und einen durch Kniegelenk beliebig verstellbaren Spaltdraht zur Aufnahme der üblichen, an Glasrohrstücke angeschmolzenen Platinösen.

Fig. 29 giebt eine nur aus Glas bestehende Gasentwickelungsvorrichtung nach dem Auftropfverfahren wieder. Bezugsquelle für alle drei App.: FR. HUGERSHOFF, Leipzig. (Einges. Sep. vom Vf.)

HESSE.

**A. Ragsine, Über das Viscosimeter Engler-Ragsine.** Vf. hat an dem ENGLER'schen Viscosimeter einige Verbesserungen (vgl. Fig. 30) angebracht, die ermöglichen, W. u. Öl konstant auf 50° zu erhalten. Der obere Deckel ist mit einem schlechten Wärmeleiter *c* bekleidet; zur Erwärmung des Wasserbades dient das kupferne Rohr *a* mit dem Ablaufhahn *b*; in dem Deckel befindet sich eine Öffnung *d*, welche den Luftzutritt ermöglicht; der Stift ist durchbohrt und mittels eines Drahtes *e* aufgehängt, solange das Öl läuft. — Die Temperatur des Öles hält sich sehr konstant, die mögliche Abkühlung beträgt nur 0,1—0,3°. Der App. ist von Dr. ROBERT MUENCKE, Berlin NW., zu beziehen. (Chem.-Ztg. 25. 628. 24/7. Palembang, Sumatra.) HESSE.

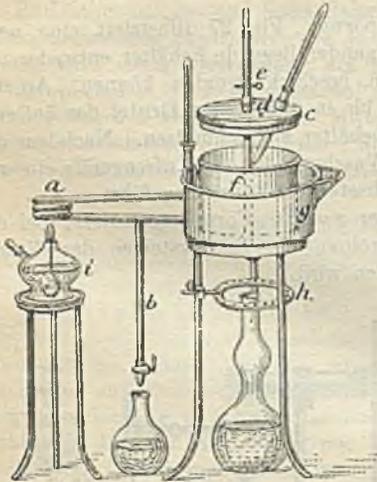


Fig. 30.

und die Fl. fließt wieder nach. (Chem.-Ztg. 25. 628—29. 24/7. Zwijndrecht. Holland. Lab. der Internat. Guano-Superphosphatwerken.) HESSE.

**Jos. Winklhofer, Automatischer Filtrierapparat.** Der Apparat (Fig. 31) wird in Tätigkeit gesetzt, indem man nach Einlegen des leeren Hebers *B* das Gefäß *A* neigt, bis bei *e* die Fl. heraustropft, der Trichter läuft dann voll, bis das Niveau *NN* erreicht ist. Sinkt das Niveau im Trichter, so tritt bei *b* Luft in das Gefäß *A* ein,

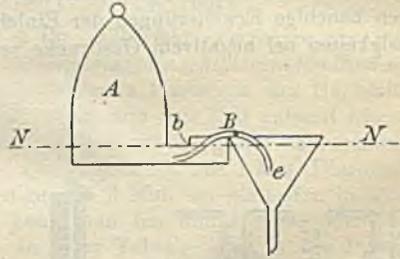


Fig. 31.

### Anorganische Chemie.

**N. A. Orlow, Ein neuer Fall der Bildung von blauem (oder grünem) Wöhler'schem Schwefel.** Schüttet man in eine Lsg. von  $S_2Cl_2$  in Bzl. trockenes  $Bi_2S_3$  u. erwärmt die von einigen grünschwarzen Klumpen dekantierte Fl. bis 70°, so bildet sich ein grünes Pulver, welches in Bzl. sich nicht verändert, beim Trocknen oder Übergießen mit A. aber gelb bis weiß wird und fast reinen S (ca. 5% Asche) vorstellt. Wie  $Bi_2O_3$  wirken auch  $ZnS$  und  $CdS$ . Das mittels letzteren hergestellte Prod. enthält auch blaue Körner, weshalb Vf. diese grüne S-Abart mit der WÖHLER'schen identifiziert. Vf. glaubt, daß der blaue S zum gewöhnlichen im Verhältnis von Sauerstoff zum Ozon steht. Möglicherweise ist die in allen Prodd. gefundene Asche ( $BiCl_3$ ) ein unumgänglich notwendiges Kondensationsmittel. (Siehe auch das untenstehende Referat.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 397—99. 14/7. Kasan. Pharm. Univ.-Lab.) DAUGE.

**N. A. Orlow, Über die Reaktion der Bildung der grünen Modifikation des Schwefels.** Vf. giebt Ergänzungen zu oben referierter Arbeit. Die B. des grünen S findet auch ohne Ggw. von Bzl. statt.  $CS_2$  und Toluol wirken wie Bzl. — Die Rk. verläuft nach Unterss. des gebildeten Nd. bei Anwendung von  $CdS$  nach folgenden Proportionen:



Ein Prod.  $\text{CdCl}_2\text{S}_2$  dürfte ausgeschlossen sein aus Analogie mit dem Bi-Prod., da der dort gebildete Nd. von äußerst schwankender Zus. ist (0—90%  $\text{BiCl}_3$ ). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 400—3. 14/7. Kasan. Pharm. Univ.-Lab.) DAUGE.

R. Wolfenstein und F. Groll, *Über jodwasserstoffsäures Hydroxylamin*. Von den Jodhydraten des Hydroxylamins sind bisher die Verb.  $(\text{NH}_3\text{O})_n\text{HJ}$  u.  $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{HJ}$  beschrieben worden; das *neutrale Hydroxylaminjodhydrat*,  $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{HJ}$ , bildete sich, als eine Lsg. äquimolekularer Mengen frisch destillierten Hydroxylamins (2,8 g) mit 12,7% ig. HJ in 100 g W. im Vakuum bei höchstens 26° eingengt wurde. Das Destillat enthielt weder  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ , noch HJ; der Rückstand erstarrte im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu flachen, meist hellgelb gefärbten Nadeln, die sich beim Erwärmen unter Jodabscheidung dunkel färbten und bei 83—84° explosionsartig zers. Das Salz ist außerordentlich hygroskopisch, läßt sich aber aus wenig Methylalkohol umkristallisieren. — Bei der *Destillation des Hydroxylamins* ist besondere Vorsicht am Platze. Als die Vff. einmal die Base im Vakuum fast völlig übergetrieben hatten, und die Flammen, ohne dafs das Vakuum aufgehoben wurde, bereits entfernt waren, explodierte der nur wenige Tropfen betragende Rückstand mit beispielloser Heftigkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2417—20. 20/7. [9/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Alfred Stock und Walther Doht, *Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffs*. Die Vff. geben einen Abrifs der Geschichte des *Antimonwasserstoffs*,  $\text{H}_3\text{Sb}$ , u. zeigen, dafs man dieses Gas bisher nur in sehr unreiner Form (d. h. stark mit Wasserstoff gemischt) erhalten hat. Auch OLSZEWSKI (Monatshefte f. Chemie 7. 371), welcher versuchte, den  $\text{H}_3\text{Sb}$  mittels sd. Äthylen zu verl. und zu reinigen, muß ein unreines (wahrscheinlich lufthaltiges) Prod. verwendet haben, denn seine Angaben über die Eigenschaften des Gases sind nicht zutreffend. Die Vff. beobachteten, dafs man durch Einw. angesäuertes Antimonlsgg. auf Na-Amalgam zwar ein relativ antimonreiches Gas gewinnt, dafs dasselbe aber mit  $\text{CO}_2$  gemengt ist. Sie entwickelten das Gas infolgedessen aus einer gepulverten Legierung von 75% Zink + 25% Antimon, welche sie mit konz. Weinsäurelsg. übergossen und dann mit verd. Salzsäure überschiedeten. Die Entw. wurde in kurzen Reagensgläschen vorgenommen; das Gas durchstrich zwei Waschgläschen mit eiskaltem W. und wurde dann über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Die Ausbeute an  $\text{H}_3\text{Sb}$  war stets gering und überdies von der Qualität der Materialien sehr abhängig. Das Gas wurde in dünnwandigen, mit flüssiger Luft gekühlten U-Röhrchen kondensiert. Die oberen Teile der Schenkel dieser Röhrchen waren durch ein Querrohr verbunden; ein Dreiweghahn gestattete, beim Wiederverdampfen des verflüssigten  $\text{H}_3\text{Sb}$ , den einen Schenkel an seinem oberen Teil direkt mit dem anderen zu verbinden; hierdurch war es möglich, den Wasserstoff beim Ansteigen des  $\text{H}_3\text{Sb}$  rasch und gleichmäfsig aus beiden Schenkeln des Rohres zu verdrängen. — Der  $\text{SbH}_3$  kondensierte sich leicht in Form eines weifsen Ringes; gelegentlich bildete er auch kleine farblose Krystalle, die beim Herausnehmen des Gefäfses aus der flüssigen Luft zu einem gleichfalls farblosen Tropfen zusammenschm. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur entwickelte sich dann ein Gas, das dumpfig, schwach an  $\text{H}_2\text{S}$  erinnernd (also ganz anders als  $\text{H}_2\text{P}$  und  $\text{H}_2\text{As}$ ), roch, sich über Hg auffangen liefs und bei Abschlufs von Luft und W. recht beständig war. Durch den elektrischen Funken wird der Antimonwasserstoff, selbst wenn er 40% H enthält, explosionsartig zers. in H und Sb, welches letzteres sich als graues Pulver abscheidet, das sich mit Hg langsam amalgamiert. Auch durch Erwärmen zerfällt das Gas in seine Bestandteile; die D. betrug 61,83, bezw. 61,65 auf H, 4,303, bezw. 4,291 auf Luft bezogen. Das entwickelte Vol. H, sowie die quantitativ bestimmte Menge Sb entsprachen der Formel  $\text{H}_3\text{Sb}$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2339—44. 20/7. [10/7.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Henri Becquerel, *Einige Beobachtungen über das Uran bei sehr niedrigen Temperaturen.* Um festzustellen, ob das Strahlungsvermögen des Urans sich bei sehr niedriger Temperatur ändere, hat Vf. ein System aus Uran und Kupfer, dessen Potential bei 24,8° um 0,108 Volt pro Sekunde zunahm, konstruiert (Einzelheiten vgl. Original) und darauf das Uran mit flüssiger Luft umgeben. Das Potential des Systems stieg jetzt nur noch um 0,054 Volt pro Sekunde, die Ladegeschwindigkeit war also auf die Hälfte gesunken. Diese Erscheinung beruht indessen, wie eine Reihe anderer Verss. ergeben hat, nicht auf einer Abnahme des Strahlungsvermögens des abgekühlten Urans, sondern es werden einfach die aktivsten, leicht absorbierbaren Strahlen, welche die Luft leitend machen, von der zwischen der Uranscheibe und dem dünnen Aluminiumblättchen befindlichen, stark abgekühlten Luftschicht absorbiert.

Weiter hat Vf. einige bereits von J. DEWAR angestellte Verss. wiederholt. Wirft man einen Krystall von Urannitrat in fl. Luft, so leuchtet er augenblicklich; er hört auf zu leuchten, wenn er die Temperatur der fl. Luft angenommen hat, und beginnt von neuem Licht auszustrahlen, wenn er sich wieder erwärmt. Reibt man einen in fl. Luft liegenden Krystall, auch wenn er nicht leuchtet, gegen die Wandungen des Glases, so tritt ein Leuchten auf, analog jenem, welches beim Reiben von Hg gegen Glas in der Barometerleere entsteht. Krystalle des Urankaliumdoppelsulfats zeigen diese Erscheinungen nicht. Vf. erklärt dieses Leuchten in Übereinstimmung mit DEWAR für die Folge von elektrischen Erscheinungen, die durch molekulare Kontraktion hervorgerufen wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 199—202. [22/7.\*].)

DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

Victor Löwy und Fritz Winterstein, *Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd.* Vff. haben die schon von LILLENFELD u. TAUS (Monatshefte f. Chemie 19. 61; C. 98. II. 417) begonnene Unters. der durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschiedener Konzentrationen aus dem Glykol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd (F. 79°) entstehenden Einwirkungsprodd. wieder aufgenommen u. fortgeführt.

Die von FOSSEK beschriebenen „höher und nieder siedenden Oxyde“ konnten Vf. durch Kochen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht erhalten. 50- und höher %ige K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert nur eine sehr geringe Menge eines destillierbaren Öles, schwächere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt überhaupt nicht. Dagegen erhielten Vf. durch achtstündiges Erhitzen von je 10 g Glykol mit 20 g 30%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im geschlossenen Rohre auf 150° ein Öl, das durch fraktionierte Dest. unter gewöhnlichem Drucke und in vacuo in vier Körper mit konstantem Kp. getrennt werden konnte. I. Kp<sub>160</sub>. 112°; II. Kp<sub>160</sub>. 140°; III. Kp<sub>160</sub>. 175°; IV. Kp<sub>18</sub>. 140° (Kp<sub>160</sub>. 240°).

*Untersuchung der Substanz Kp. 112°.* Die Analysenzahlen ergeben die Formel C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Farblose, leicht bewegliche Fl., von intensiv minzenartigem Geruche, l. in A. und Ä., unl. in W., mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Verb. ist aus dem Glykol C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> durch Austritt von 2H<sub>2</sub>O entstanden. Der KW-stoff addiert 2 Br, enthält also nur eine doppelte Bindung. Bei der Oxydation mittels KMnO<sub>4</sub> wird ein Gemisch von Isobutter- u. Isovaleriansäure gebildet. Vf. nehmen an, daß der KW-stoff die Konstitution

$$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH} : \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$$

besitzt.

*Untersuchung der Substanz Kp. 140°.* Die Analysenzahlen ergeben die Formel C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O; die Verb. ist demnach durch Austritt von 1H<sub>2</sub>O auf C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> entstanden. Farblose, lichtbrechende, stark nach Campher riechende Fl. Giebt mit ammoniakalischer Silberlag. keinen Silberspiegel, ist also kein Aldehyd. Um zu unterscheiden, ob

Keton- oder oxydartige Sauerstoffbindung vorliegt, liessen Vff.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  auf die Verb. einwirken, da nach GRANICHSTÄDTEN u. WERNER (S. 188) Zinkäthyl auf an 2C gebundenen O nicht einwirkt. Es fand keine Einw. statt, und ebenso verlief der Vers., ein Oxim darzustellen, negativ. Die Verb. ist demnach ein Oxyd, und seine Konstitutionsformel wahrscheinlich  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{O}$ .

*Untersuchung der Substanz Kp.<sub>18</sub> 140°.* Die Analysenzahlen stimmen auf die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ . Der Körper hat das doppelte Mol.-Gew. wie das niedriger siedende Oxyd u. kann durch Abspaltung von  $2\text{H}_2\text{O}$  aus 2 Glykolmolekülen entstanden sein. Schwere, ölige, schwach gelbliche und fast geruchlose Fl.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  wirkt ebenfalls nicht ein. Durch 10-stündiges Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohre auf 200° kann die Verb. nicht gespalten werden, dagegen wurde durch 16-stündiges Erhitzen mit konz. HBr im geschlossenen Rohre auf 150° ein Öl erhalten, aus dem beim Kochen mit W. und etwas  $\text{K}_2\text{CO}_3$  das Glykol (F. 79°) zurückgebildet wird. Auch diese Verb. ist demnach ein Oxyd.

*Untersuchung der Substanz Kp. 175°.* Aus den Analysenzahlen berechnet sich die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ . Mit dieser Formel stehen die nach verschiedenen Methoden gefundenen Zahlen für das Mol.-Gew., die zwischen 150 und 160 schwanken, nicht im Einklang. Die Substanz giebt mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  wirkt nicht ein, der O ist demnach auch in Oxydbindung vorhanden. Vff. nehmen an, das die Substanz trotz des konstanten Kp. nicht rein war, da es nicht gelang, den Widerspruch zwischen Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen aufzuklären. (Monatshefte f. Chemie 22. 398—414. 28/6. [25/4.\*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.)

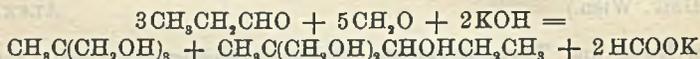
ALEXANDER.

Hugo Koch und Theodor Zerner, *Über die Kondensation von Propion- und Formaldehyd.* Durch Kondensation von 1 Mol. Propion- mit 3 Mol. Formaldehyd mit Hilfe von Ätzkalk ist bereits von HOSIUS (LIEBIG's Ann. 276. 76) *Pentaglycerin* erhalten worden. Um zu ermitteln, ob Propionaldehyd auch mit einem Mol.  $\text{CH}_2\text{O}$  ein Kondensationsprod. liefern kann, haben Vff. den Reaktionsverlauf bei der Kondensation der beiden Aldehyde mittels anderer kondensierender Agenzien und unter Anwendung verschiedener Verhältnisse von neuem untersucht.

Aldol durch Kondensation von 1 Mol. Propion- und 2 Mol.  $\text{CH}_2\text{O}$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . 55 g 38%ige Formalinlsg. wurden mit 30 g wasserfreiem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. allmählich mit 20 g Propionaldehyd versetzt u. das Gemisch 3—4 Tage lang geschüttelt. Durch Ausäthern wurde ein schwach gelbliches, fast geruchloses Öl erhalten, das auch in vacuo nicht unzersetzt destilliert und durch mehrwöchentliches Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es ist l. in 10 Teilen W., ll. in A., wl. in Ä. und giebt einen Silberspiegel. Die Analysenzahlen entsprechen annähernd der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{CHO}$ . Durch Reduktion dieses Aldols mittels analogierten Aluminiumbleches wurde das von HOSIUS (l. c.) beschriebene *Pentaglycerin* (F. 199°) erhalten, wodurch die obige Strukturformel bewiesen ist. Durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat u. entwässertem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf die wss. Lsg. des Rohaldols wurde ein Öl erhalten, das sich ebenfalls weder destillieren, noch zum Krystallisieren bringen liess. Der gefundene N-Gehalt dieses Öles blieb weit hinter dem des erwarteten Oxims zurück. Um die Ggw. eines Oxims in dem Öle nachzuweisen, wurde versucht, das etwa vorhandene Oxim in ein Nitril überzuführen. Es konnte eine schwach bräunliche, angenehm riechende Fl. (Kp.<sub>1</sub>. 145—147°) isoliert werden, deren N-Gehalt der *Diacetylverbindung* des zu erwartenden Nitrils,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{CN}$ , entspricht. — Das *Diacetat des Aldols*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{CHO}$ , wurde erhalten durch halbständiges Kochen von 20 g Aldol, 70 g Anhydrid und ein Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Farblose Fl., die beim Kochen mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und W.

Silberspiegel giebt.  $K_{P_{15}}$ . 170—174°. Das *Oxim*,  $CH_3 \cdot C(CH_2OCOCCH_3)_2 \cdot CH=NOH$ , liefert bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid das obige Nitril. — Bei der Verseifung des Nitrils mit rauchender HCl wurde neben Essigsäure die Säure  $CH_3 \cdot C(CH_2OH) \cdot COOH$  erhalten, für welche Vf. die Namen *Methyldimethylolessigsäure* oder *Oxypivalinsäure* (vergl. WESSELY, Monatshefte f. Chemie 21. 99) vorschlagen. Faserige Krystalle, wl. in Ä., F. 163—164°. — Nach FRANKE (Monatshefte f. Chemie 21. 1122; C. 1901. I. 502) reagieren alle Aldehyde, die am  $\alpha$ -C keinen Wasserstoff erhalten, bei der Einw. von alkoh. KOH analog den aromatischen Aldehyden. Dem entsprechend giebt auch das Aldol  $CH_3 \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot CHO$  bei längerem gelinden Erwärmen mit der berechneten Menge 6%iger alkoh. KOH Pentaglycerin neben Methyldimethylolessigsäure,  $2CH_3 \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot CHO + KOH = CH_3 \cdot C(CH_2OH)_5 + CH_3 \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot COOH$ .

Bei der Kondensation von 1 Mol. Propion- und 2 Mol. Formaldehyd mit alkoh. KOH wurde eine farblose, dicke Fl.,  $K_{P_{15}}$ . 135—137°, erhalten, die auf die Formel  $C_7H_{16}O_8$  stimmende Analysenzahlen gab. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid wurde diese Fl. in ein dickes Öl,  $K_{P_{14}}$ . 136°, übergeführt. Die Analyse gab der Formel  $C_{13}H_{22}O_8$  entsprechende Zahlen. Diese Verb. ist demnach ein Triacetylderivat der Verb.  $C_7H_{16}O_8$ , u. letztere muß deshalb ein Glycerin sein. Daraus folgt, daß durch Kondensation von 2 Mol. Propionaldehyd und 1 Mol.  $CH_2O$  zunächst der Aldol  $CH_3 \cdot CH : (CHOHCH_2CH_3)(CH_2OH)(CHO)$  entstanden ist, der durch Formalin und KOH zum *Pentan-3-ol-2-dimethylol*,  $CH_3 \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot CHOHCH_2CH_3$ , reduziert worden ist. Neben dieser Verb. entsteht Ameisensäure, so daß die Rk. wahrscheinlich nach der Gleichung:



verläuft. Der Aldol,  $CH_3CH(CH_2OH) \cdot CHO$ , bezw.  $\alpha$ -Methylakrolein,  $CH_3C(=CH_2)CHO$ , das durch Abspaltung von W. leicht aus demselben entstehen müßte, sowie der Glycerin,  $CH_3 \cdot CH(CH_2OH)_2$ , konnten nicht erhalten werden. (Monatshefte f. Chemie 22. 443—58. 28/6. [7/5.\*] Lab. von Hofrat LIEBEN.) ALEXANDER.

**C. Marie, Wirkung der unterphosphorigen Säure auf Aceton.** Eine sd. Lsg. von 250 g unterphosphoriger S. in 400 g Aceton erhöhte ihren Kp. im Laufe von 70 Stdn. von 62 auf 69°, bräunte sich und wurde zähflüssig. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die abfiltriert u. mit etwas k. Aceton gewaschen wurden. Das Filtrat samt Waschaceton wurde von neuem einige Tage lang gekocht und lieferte dann eine zweite Krystallisation. Beide Krystallfraktionen besaßen, aus A. umkrystallisiert, den F. 180—181° unter Zers. und die Zus.  $C_8H_{16}O_4P = H_3PO_3 \cdot 2C_2H_5O$ ; es lag in ihnen eine einbasische *Säure* vor, die Lackmus stark rötete und Carbonate unter B. gut krystallisierender (anscheinend monokliner) Salze leicht zers. — Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde vom überschüssigen Aceton befreit, mit W. verd., durch Bleicarbonat neutralisiert, die neutrale Lsg. von einem unl. Bleisalz durch Filtration getrennt, auf dem Wasserbade eingedampft und der trockene Rückstand unter Zusatz von einigen ccm W. mit 95%ig. A. wieder aufgenommen. Beim Erkalten der alkoh. Lsg. schieden sich harte Krystallkrusten ab, deren wss. Lsg. durch  $H_2S$  entbleit und bei Luftabschlufs, zum Schlufs im Vakuum, zur Trockene gedampft wurde. Erhalten wurde eine in W. und A. sl., äußerst hyroskopische Krystallm. vom F. 40—41° und der Zus.  $C_3H_6O_3P = H_3PO_3 \cdot C_2H_5O$ , in der gleichfalls eine starke einbasische *Säure* vorlag, deren Salze indessen aus wss. Lsg. anscheinend nicht krystallisierbar sind. — Das vorher erwähnte unl. Bleisalz lieferte nach dem Zers. mittels  $H_2S$ , Eindampfen des Filtrats und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eg. Krystalle vom F. 169—170° u. der Zus.  $C_8H_9O_4P = H_3PO_3 \cdot$

$C_3H_6O$ , in denen eine zweibasische Säure vorlag. Die Arbeit wird fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 219—21. [22/7.\*].) DÜSTERBEHN.

**Hans Meyer**, *Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Chloriden der organischen Säuren.* In einer früheren Abhandlung (Monatshefte f. Chemie 22. 109; C. 1901. I. 1052) hat Vf. gezeigt, daß sich die Chloride der Pyridincarbonss. leicht durch Einw. von Thionylchlorid darstellen lassen. In der vorliegenden Arbeit weist Vf. auf die allgemeine Verwendbarkeit des  $SOCl_2$  als Chlorierungsmittel hin. Dieses Reagens verdient in vielen Fällen schon deshalb den Vorzug vor  $PCl_5$ , weil es außer den Säurechloriden nur gasförmige Reaktionsprodd. liefert. Weitere Vorzüge des  $SOCl_2$  sind seine große Reaktionsfähigkeit, die es ermöglicht, alle Operationen in offenen Gefäßen unterhalb  $80^\circ$  vorzunehmen, sein großes Lösungsvermögen für organ. Substanzen, seine Fähigkeit, W. zu zersetzen, die das Trocknen der zu verarbeitenden SS. unnötig macht. Es bildet keine Chlorsubstitutionsprodd. am C und kann in vielen Fällen zu Konstitutionsbestimmungen verwandt werden.

Die Ausführung der Chlorierung geschieht im allgemeinen in der l. c. beschriebenen Weise. Soll das überschüssige  $SOCl_2$  zurückgewonnen werden, so verwendet Vf. zwei 100 ccm-Kölbchen, die durch ein eingeschliffenes, gebogenes Glasrohr (3 dcm Schenkellänge) mit einander verbunden sind. Die anzuwendende Menge  $SOCl_2$  beträgt 5—10 Tle. auf 1 Tl. S. Die organ. Säurechloride sind fast ausnahmslos in k.  $SOCl_2$  ll.; scheidet sich nach dem Erkalten etwas aus, so ist das ein Zeichen für einen andersartigen Reaktionsverlauf.

Vf. hat die Einw. von  $SOCl_2$  auf die folgenden 52 SS. untersucht. Die erhaltenen Chloride wurden in den Methyläther u. das Amid der S. übergeführt. Wo nur der Name der S. angegeben ist, verläuft die Rk. normal, und Ä. und Amid sind schon auf anderem Wege dargestellt und beschrieben worden.

I. Gesättigte SS. der Fettreihe. 1. n. Capronsäure. — 2. Bromessigsäure. — 3. Arachinsäure.

II. Ungesättigte Fettsäuren. 4. Undecylsäure. — 5. Brassidinsäure. *Brassidinsäurechlorid*. Farblose Krystalle, F.  $14^\circ$ , giebt beim Kochen mit viel  $CH_3OH$  *Brassidinsäuremethyläther*,  $C_{21}H_{41}COOCH_3$ . Große, glänzende Krystallblättchen, F.  $34-35^\circ$ . Auch durch Einw. von  $PCl_5$  auf Brassidinsäure wird Brassidinsäurechlorid gebildet, aber kein Anhydrid, wie REIMER u. WILL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 3320) angeben.

III. Gesättigte, zweibasische Säuren. 6. Oxalsäure.  $SOCl_2$  wirkt nur wasserentziehend. — 7. Bernsteinsäure. Es entsteht das Anhydrid (F.  $119^\circ$ ). — 8. Camphersäure. Liefert ebenfalls das Anhydrid. — 9. Korksäure. — 10. *Sebacinsäure*. *Dimethylester* bildet lange, dicke Krystallplatten, F.  $36^\circ$ .

IV. Ungesättigte Dicarbonsäuren. 11. Maleinsäure giebt das Anhydrid. — 12. Fumarsäure.  $SOCl_2$  wirkt nur schwierig, aber in normaler Weise ein. — 13. Citrakonsäure. Es entsteht ein farbloser Sirup, der durch Überführen in Mesakonilsäure (ANSCHÜTZ und REUTER, LIEBIG's Ann. 254. 135) als Citrakonsäureanhydrid identifiziert wurde. — 14. Itakonsäure. Giebt ebenfalls das Anhydrid. — 15. Mesakonsäure. Der Dimethylester wird leicht chlorfrei erhalten, Kp.  $200-201^\circ$  (vergl. dagegen PERKIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 2542).

Substituierte Bernsteinsäuren. 16. Monobrombernsteinsäure. *Monobrombernsteinsäurechlorid*,  $COCl \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COCl$ . Sirupöse Fl., die auch bei  $-18^\circ$  nicht fest wird. Reizt die Schleimhäute stark. Giebt mit  $CH_3OH$  in heftiger Rk. den Brombernsteinsäuredimethylester, der schon durch Sodalsg. bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten quantitativ in Fumarsäureester und NaBr gespalten wird. — 17. Dibrombernsteinsäure löst sich sehr schwer in  $SOCl_2$  und scheint dabei weitgehende Veränderung zu erleiden. — 18. Äpfelsäure. Es entsteht der Schwedlig-

säureester des Äpfelsäurechlorids, der mit A. und W. unter  $\text{SO}_2$ -Entw. freien Äpfelsäureester liefert.

Säuren der Benzolreihe. I. Aromatische Monocarbonsäuren. 19. *p*-*Toluylsäure*. Das Amid hat F. 156°, die Litteraturangaben schwanken von 151 bis 159°. — 20. *o*-Nitrobenzoesäure. — 21. *m*-Nitrobenzoesäure. — 22. *p*-Nitrobenzoesäure. Im Gegensatz zu den Isomeren wirkt  $\text{SOCl}_2$  auf die *p*-Verb. nur sehr langsam ein. Die Rk. verläuft aber normal. — 23. *o*-Chlorbenzoesäure. — 24. *m*-Brombenzoesäure. — 25. *p*-Brombenzoesäure ist die erste der vom Vf. untersuchten Verb., auf die  $\text{SOCl}_2$  nicht einwirkt. — 26. Phenyllessigsäure. — 27. *Zimmtsäure*. Das Chlorid (F. 36°) ist entgegen früheren Angaben fast unzers. destillierbar, Kp. 251–253°. — 28. *Annissäure*. Das Chlorid hat F. 24° (22° SCHOONJANS). — 29. *Veratrumsäure*. *Veratrumsäurechlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_9(\text{OCH}_3)_2\text{COCl}$ . Farblose, große Krystalle, F. 70°, Kp. 275° (fast ohne Zers.), ll. in indifferenten Lösungsmitteln. Wird von W. auch in der Wärme nur langsam angegriffen. Durch verd. konz.  $\text{NH}_3$  wird das Chlorid erst in der Wärme in das *Veratrumsäureamid*,  $\text{C}_8\text{H}_9(\text{OCH}_3)_2\text{CONH}_2$ , übergeführt. Farblose Krystalle, F. 164°, ll. in h. W. Wird auch durch alkoh. KOH nur schwer verseift. Der aus dem Chlorid darstellbare Methylester ist schon beschrieben.

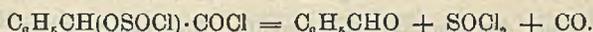
II. Oxybenzoesäuren. Die *Oxybenzoesäurechloride* konnten nach den bisher üblichen Methoden nur in einigen Ausnahmefällen dargestellt werden. — 30. *Salicylsäure*. Giebt erst nach längerem Sieden eine auch in der Kälte klare Fl. Nach dem Verdampfen des  $\text{SOCl}_2$  im Vakuum bleibt ein öliges Rückstand, der mit konz.  $\text{NH}_3$  Salicylsäureamid, mit A. den Ester liefert. Das Öl geht schon bei mäßigem Erhitzen unter lebhafter Gasentw. in ein Gemisch von Salicylsäureanhydriden über. Dasselbe ist wahrscheinlich der Schwefligsäureester des Salicylsäurechlorids. Es gelang nicht, das Chlorid selbst zu isolieren. — 31. *m*-Oxybenzoesäure. Das sirupöse Reaktionsprodukt giebt mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  *m*-Oxybenzoesäuremethylester. Öltröpfchen (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), die beim Impfen mit dem Rohprod. erstarren, F. 57°. — 32. *p*-Oxybenzoesäure.  $\text{SOCl}_2$  wirkt nicht ein. — 33. Protocatechusäure. Reagiert leicht in gewöhnlicher Weise mit  $\text{SOCl}_2$ . — 34.  $\alpha$ -Resorcylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2^{1,3}\text{COOH}^6$ , giebt sirupöses Chlorid.  $\alpha$ -Resorcylsäuremethylester, farblose Krystalldrüsen (aus Chlf.), F. 60°, wl. in sd. W. — 35.  $\beta$ -Resorcylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2^{1,3}\text{COOH}^4$ , reagiert mit  $\text{SOCl}_2$  nicht. — 36. Gallussäure. — 37. Pyrogallocarbonsäure,  $(\text{OH})_3^{1,2,3}\text{COOH}^4$ . — 38. Phloroglucin-carbonsäure,  $(\text{OH})_3^{1,3,5}\text{COOH}^4$ , reagiert nicht. — 39. Paracumarsäure,  $(\text{OH})^4\text{CH}=\text{CH}(\text{COOH})^4$ . Das gut kryst. Chlorid geht im Exsikkator in einen hochschmelzenden, unl. Körper über. *Paracumarsäuremethylester*, schwach gelbe Nadelchen (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 126°, ll. in organ. Lösungsmitteln, unl. in W. — 40.  $\alpha$ -Kresotinsäure,  $\text{OH}^1\text{COOH}^2\text{CH}_3^4$ . — 41.  $\beta$ -Kresotinsäure,  $\text{CH}_3^1\text{OH}^2\text{COOH}^3$ . — 42. Brom- $\beta$ -kresotinsäure und 43. Nitro- $\beta$ -kresotinsäure geben Chloride, deren Derivate von anderer Seite untersucht werden.

Bei der Chlorierung der aromatischen Säuren ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten: 1. Die *o*- u. *m*-Oxysäuren, sowohl die Mono-, als auch die Polyoxysäuren, geben ausnahmslos Chloride. — 2. Von den *p*-Oxysäuren reagieren nur die in Orthostellung zur OH-Gruppe substituierten SS. Da auch *p*-Brom- u. *p*-Nitrobenzoesäure sich nur schwer chlorieren lassen, scheinen negative Gruppen in Stellung 4 einen besonderen Einfluss auf den Reaktionsverlauf auszuüben. Positive Substituenten in *p*-Stellung beeinflussen die Rk. nicht. Diese Regel bestätigt sich auch bei der 44. Terephtalsäure, die sich auch nach tagelangem Kochen nicht in  $\text{SOCl}_2$  löst, während 45. Isophtalsäure und 46. *o*-Phtalsäure normal reagieren.

Um weitere Belege für Regel 2. zu erhalten, stellte Vf. Monobrom-*p*-oxybenzoesäure (F. 158°) (DRP. 60637) u. Dibrom-*p*-oxybenzoesäure (F. 266°) durch Bromieren von *p*-Oxybenzoesäure dar. Beide SS. (47. und 48.) reagieren leicht mit  $\text{SOCl}_2$ . —

49. Vanillinsäure. Das Einwirkungsprodukt giebt mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  keine nennenswerten Meugen Ester.

Bei den Pyridincarbonensäuren wirkt ein negativer Substituent nicht hindernd ein. — 50.  $\alpha'$ -Oxynikotinsäure giebt ein dickflüssiges Chlorid. —  $\alpha'$ -Oxynikotinsäuremethylester, farblose Täfelchen (aus Aceton), F. 164°. — Das außergewöhnliche Verhalten der p-Oxysäuren kann durch die Gruppen  $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}$  bedingt sein, da auch die die gleiche Gruppe enthaltende 51. o-Cumarsäure kein Chlorid liefert. — Ein besonderes Verhalten zeigt noch die 52. Mandelsäure, die bei der Einw. von  $\text{SOCl}_2$  Benzaldehyd liefert. Wahrscheinlich wird zunächst ein Schwefigsäureester des Chlorids gebildet, der  $\text{SOCl}_2$  und CO abspaltet:



(Monatshefte f. Chemie **22**. 415—42. 28/6. [25/4.\*] Chem. Lab. d. deutschen Univ. Prag.)

ALEXANDER.

**B. Wolfenstein u. G. Bumcke, Über Cellulose.** Veranlaßt durch die Arbeit von TOLLENS (S. 39) über Hydrocellulose, Oxycellulose u. Hydralcellulose legen die Vff. ihre Ansichten über die Konstitution genannter Verb. nochmals dar. Die Hydralcellulose, welche sie durch Einw. von 3%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Cellulose erhielten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2493; C. **99**. II. 752), fassen sie nicht, wie TOLLENS, als ein Oxydationsprod., sondern als ein Hydrationsprod. der Cellulose auf, das reduzierende Gruppen, jedoch keine Carboxyle enthält. — Die bisher bekannt gewordenen Oxycellulosen sind nach TOLLENS ätherartige Verb. der eigentlichen Oxycellulose mit Cellulose, nach den Vff. jedoch Oxydationsprodukte bereits hydrolysierter Cellulose. — Für die Einteilung der Cellulose u. ihrer Abkömmlinge schlagen die Vff. folgendes Schema vor:

A. Cellulosen.

B. Hydratisierte Cellulosen (Hydrocellulosen):

a. reduzierend (Hydralcellulose),

b. reduzierend und mit Carboxylgruppen,

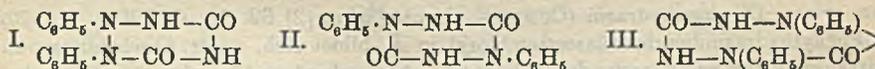
c. mit Carboxylgruppen (Acidcellulose) und nicht reduzierend,

d. nicht reduzierend und ohne Carboxylgruppen (Laktonbildung).

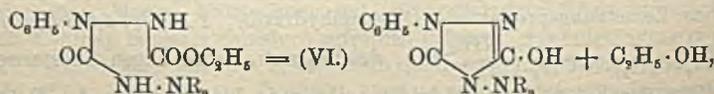
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2415—17. 20/7. [10/7.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Berlin.)

STELZNER.

**M. Busch, Die Konstitution der Uraxine.** Wie der Vf. vor kurzem (Festschrift zum 80. Geburtstag des Prinzregenten LUITPOLD, Erlangen 1901; C. **1901**. I. 933) nachgewiesen hat, lösen sich die Schwierigkeiten, welche sich aus den verschiedenen Bildungsweisen dieser Verb. für die Formulierung des PINNER'schen „Diphenyluraxins“ ergeben, wenn man letzteres nicht wie bisher als Tetrazinderivat (I., II.

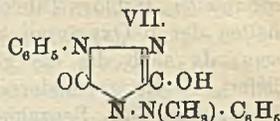
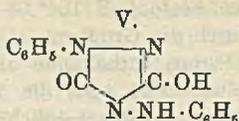
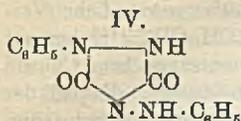


oder III.), sondern als 1-Phenyl-4-anilidourazol (IV. oder V.) auffaßt. — Die I. c. beschriebenen Dialkylaminourazole (VI.), welche aus 5-Dialkylcarbazidcarbonensäureestern hervorgehen:



sind ihrer Konstitution nach eindeutig bestimmt; das Gleiche gilt für das 1-Phenyl-4-methylphenylaminourazol (VII.) aus dem 1-Phenyl-5-methylphenylcarbazidcarbonensäureester. Da nun die Verb. VII. von HJ in das „Diphenylurazin“ übergeführt

wird, so ist für letzteres die Triazolformel sicher bewiesen. — Auf dem gleichen Wege ist l. c. das 1-Phenyl-4-diäthylaminourazol in das 1-Phenyl-4-aminourazol, das frühere „Phenyluraxin“, umgewandelt worden, welches mit  $N_2O_3$  das 1-Phenylurazol liefert. — Die Aminourazole, sowie deren *O*-Alkyläther haben keine basischen Eigen-

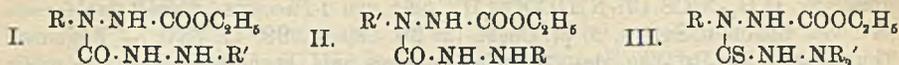


schaften; sie sind rationell als 3-Oxy-4-amino-5-triazolone zu bezeichnen, während der Name „Uraxine“ den Derivaten des hypothet. Diharnstoffs,  $CO \langle \begin{array}{c} NH-NH \\ NH-NH \end{array} \rangle CO$ , zu geben wäre. Ein Phenyl-dibenzyl-diketotetrazin dieser Art wurde (in mangelhafter Ausbeute) durch Einw. von alkoh. Kali auf den Phenyl-dibenzyl-carbazid-carbonsäureester,  $C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , aus welchem kein Triazolabkömmling entstehen kann, erhalten.

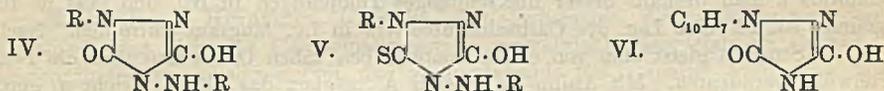
Phenylcarbazinsäureäthylester- $\alpha$ -carbonylchlorid,  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot Cl) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$  (BUSCH, HEINRICHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 460; C. 1900. I. 672) reagiert mit asymm. Methylphenylhydrazin in A. unter B. von 2-Phenyl-5-methylphenylcarbazid-1-carbonsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot N[CO \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ ; Nadelchen aus A., F. 164–165°; swl. in Ä.; zwl. in sd. Bzl.; ll. in A., Chlf.; unl. in Lg. — Als Nebenprod. bildet sich, infolge des Gehaltes des käuflichen Methylphenylhydrazins an Monomethylanilin, 2-Phenyl-4-methylphenylsemicarbazid-carbonsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot N[CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ ; glasglänzende, flache Spiefse aus A.; wasserklare Prismen aus Bzl.-Lg., F. 117°; sl. in w. A., Bzl.; schwerer l. in Ä.; wl. in Lg. — Während dieser Ester selbst gegen sd. alkoh. Kali beständig ist, wird der erstere von verd. Alkali schon bei 70–80° in 1-Phenyl-4-methylphenylaminourazol (VII.) übergeführt; glänzende Blättchen aus A., F. 167–168°; ll. in w. A., Eg., Chlf., Alkalien (auch Soda und Ammoniak); wl. in Ä. — Giebt bei einstündigem Kochen mit Jodmethyl in alkoh.-alkal. Lsg. unter Quecksilberschlufs den zugehörigen Methyläther, das 1-Phenyl-3-methoxy-4-methylphenylamino-5-triazolon,  $(C_6H_5)(CH_3O)C_3ON_3 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ ; zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus verd. A., F. 103°; ll. in A., Bzl.; schwerer l. in Ä.; indifferent gegen SS. u. Alkalien. — Durch Destillieren mit HJ entsteht aus Verb. VII. das 1-Phenyl-4-anilidourazol („Diphenyluraxin“; V.); auf gleichem Wege wurde aus dem 1-Phenyl-4-diäthylaminobenzol, neben Produkten tiefergreifender Zers., das 1-Phenyl-4-aminourazol („Phenyluraxin“) gewonnen; flache Nadeln aus W., F. 244°. — Das 1-Phenyl-3-methoxy-4-anilido-5-triazolon,  $(C_6H_5)(CH_3O)C_3ON_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , krystallisiert nicht, wie früher angegeben wurde, aus A. in Nadeln, sondern in glasglänzenden Blättern; silberglänzende Blättchen aus Bzl., F. 156°. — Aus symm. Dibenzylhydrazin (CURTIUS, J. pr. Chem. [2] **62**, 92; C. 1900. II. 670) u. Phenylhydrazindicarbonsäureesterchlorid in Ä. bildet sich, unter Abscheidung von salzsaurem Dibenzylhydrazin, der 2-Phenyl-4,5-dibenzylcarbazid-1-carbonsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot N(NH \cdot COOC_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ; lichtbrechende, wasserklare, schief abgeschnittene, vierseitige Säulen aus verd. A.-Ä., F. 105°; wird von sd. Natronlauge nicht angegriffen, liefert aber bei dreistündigem Kochen mit alkohol. Kali, neben Zersetzungsprodukten (Dibenzylhydrazin), 1-Phenyl-4,5-dibenzyluraxin,  $CO \langle \begin{array}{c} N(C_6H_5) \quad NH \\ N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{array} \rangle CO$ , welches sich, neben öligen Substanzen, auch beim Erhitzen des Esters auf 250° bildet; glänzende Blättchen aus A., F. 180°; zll. in A., Chlf., Aceton, sd. Bzl.; sl. in Eg.; wl. in Ä.; besitzt keine basischen u. nur schwach saure Eigenschaften. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2311–20. 20/7. [9/7.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.)

STELZNER.

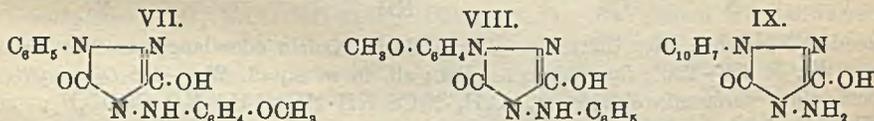
M. Busch u. Alfred Grohmann, *Synthesen in der Urazolreihe*. In Anlehnung an die Verss. von BUSCH und HEINRICHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 458; C. 1900. I. 672) wurde eine Reihe isomerer Carbazide der Typen I. und II. dargestellt; das die aus denselben durch Abspaltung von A. hervorgehenden Verbb. von einander verschieden sind, steht im Einklang mit der neuen Triazolformel IV. der „Urazine“. — Mit Hilfe des Thiophosgens werden zahlreiche Thiocarbazide (III.) bereitet u. zu



Thiourazolen (V.) kondensiert. — Ferner gelang es, die beiden Naphtylurazole (VI.), welche weder nach dem Verf. von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1222), noch



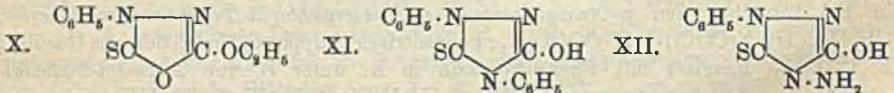
nach dem von THIELE (LIEBIG's Ann. 309. 192) zugänglich sind, aus den 4-Aminoderivaten durch salpetrige S. zu erhalten. — 2-Phenyl-5-p-anisylcarbaxid-1-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ , aus Phenylcarbaminsäureäthylester- $\alpha$ -carbonylchlorid und p-Anisylhydrazin in konz. alkoh. Lsg.; Nadelchen aus A.; F. 161—162°; ll. in h. A.; fast unl. in Ä., Bzl.; wird von w. verd. Natronlauge in 1-Phenyl-4-anisidourazol (VII.) übergeführt; Nadelchen aus A.; F. 205,5°; unl. in Ä., Bzl. — Anisylcarbaxinsäureäthylester,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus p-Anisylhydrazin und Chlorkohlensäureäthylester in Ä. bei Ggw. von Pyridin; gelbliche Nadelchen aus wenig Bzl. + Lg.; F. 84°. — Lieferte mit Phosgen in Bzl.-Toluollsg. den p-Anisylhydrazin- $\alpha$ -carbonylchlorid- $\beta$ -carbonsäureäthylester,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{COCl}) \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ; konzentrisch gruppierte Nadelchen aus Gasolin; F. 124°. — Reagiert mit Phenylhydrazin in A. unter B. von 2-Anisyl-5-phenylcarbaxid-1-carbonsäureäthylester,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ; rundliche Aggregate feiner Nadelchen aus verd. A.; F. 184°; zwl. in A.; swl. in Ä., Bzl. — Geht durch Lösen in verd. Alkali in 1-Anisyl-4-anilinourazol (VIII.) über; seidenglänzende Nadelchen aus A.; F. 242°. —  $\alpha$ -Naphtylcarbaxinsäureäthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus  $\alpha$ -Naphtylhydrazin und Chlorkohlensäureäthylester in Bzl. bei Ggw. von Pyridin; Blättchen; F. 107—108°. — Der mit Phosgen entstehende  $\alpha$ -Naphtylhydrazin- $\alpha$ -carbonylchlorid- $\beta$ -carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{Cl}) \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , ist nur schwer kristallisiert (Krystallaggregate, die unscharf gegen 115° schm.) zu erhalten; er wurde direkt mit Hydrazinhydrat umgesetzt und das Prod. durch Natronlauge in 1- $\alpha$ -Naphtyl-4-aminourazol (IX.) übergeführt. Derbe Blätter



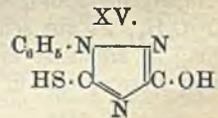
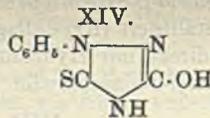
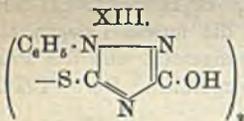
aus W.; F. 201°; ll. in Eg.; zll. in h. W., A.; fast unl. in Ä., Bzl.; ll. in Ätzalkalien, Soda und Ammoniak. — Zur Entfernung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe wurde die Substanz in der erforderlichen Menge Natronlauge gel., überschüssiges Nitrit hinzugefügt und dann unter Kühlung langsam Salzsäure zutropfen gelassen; das entstandene  $\alpha$ -Naphtylurazol (VI.) schied sich aus W. in Büscheln glänzender Nadelchen ab; F. 233 bis 234°; ll. in sd. A., Eg.; swl. in Ä., Bzl., Chlf. —  $\beta$ -Naphtylcarbaxinsäureäthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O}_2\text{N}_2$ . Verfilzte Nadelchen aus Bzl. + Lg.; F. 105,5°; ll. in Bzl., A., Ä. —  $\beta$ -Naphtylhydrazin- $\alpha$ -carbonyl- $\beta$ -carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ . Seidenglänzende Nadeln aus Lg.; F. 139°; ll. in Bzl., Ä.; zll. in A. — 1- $\beta$ -Naphtyl-4-aminourazol,

$C_{12}H_{10}O_2N_4$ . Flache Nadelchen oder Blättchen aus viel Eg.; F. 265°; unl. in A., Bzl.; swl. in A. —  $\beta$ -Naphthylurazol,  $C_{12}H_8O_2N_4$ . Moosartig verzweigte Nadeln aus A.; F. 287°; swl. in sd. W., leichter l. in A., Eg.; fast unl. in Ä., Bzl., Chlf.; ll. in Ätzalkalien, Soda und Ammoniak.

Thiophosgen,  $CSCl_2$ , reagiert mit Phenylcarbazinsäureäthylester je nach den Versuchsbedingungen unter B. von Phenylhydrazin- $\alpha$ -thiocarbonylchlorid- $\beta$ -carbonsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot Cl) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , oder von 1-Phenyl-3-äthoxy-4-thiobiazolon (X.; vgl. BUSCH u. STERN, J. pr. Chem. [2] 60. 239; C. 99. II. 663). — Fügt man Thiophosgen zur Bzl.-Lsg. des Carbazinsäureesters und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde, so erhält man bei Anwendung von 1–2 g Ester die erstere Verb., bei Verarbeitung größerer Materialmengen jedoch fast ausschließlich das Thiobiazolon. Zur Gewinnung des Chlorids l. man deshalb besser überschüssiges Thiophosgen in Bzl. und läßt in die gelinde sd. Fl. eine Lsg. des Carbazinsäureesters in Lg. langsam eintropfen. Nach  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden gießt man von einem orangegelben zähen Öl ab und läßt die Lsg. freiwillig verdunsten. Mit Anilin in A. oder Ä. reagiert das Chlorid leicht u. glatt unter B. von 2,4-Diphenylthiosemicarboxid-1-carbonsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ ; Nadeln aus verd. A.; F. 145°; ll. in A., Chlf.; schwerer l. in h. Bzl., Ä.; bei längerem Kochen mit A. erfolgt Abspaltung von Phenylsenfö. Aus der Lsg. in verd. Natronlauge fällt verd. Mineralsäure das 1,4-Diphenyl-5-thiourazol (XI.); wasserklare Nadelchen aus A.; F. 214–215°; zll. in A., Ä., Bzl., Chlf., kl. in Lg., W. — Der aus Phenylhydrazin- $\alpha$ -thiocarbonyl- $\beta$ -carbonsäureäthylester u. Hydrazinhydrat entstehende 2-Phenylthiocarbaxid-1-carbonsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot NH_2) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , ist schwer zu reinigen; er wurde deshalb ohne weiteres in 1-Phenyl-4-amino-5-thiourazol (XII.) übergeführt. Verfilzte, haarfeine Nadelchen aus

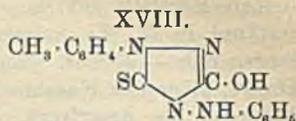
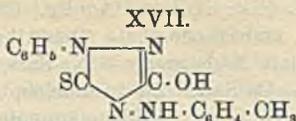
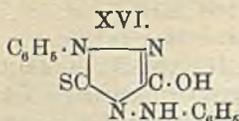


A.; derbere, glänzende Nadelchen aus W.; F. 191–192° unter stürmischer Zers.; zll. in sd. A.; fast unl. in Ä., Bzl.; ll. in Ätzalkalien, Soda und Ammoniak. — Liefert mit salpetriger S. das 1-Phenyl-3-urazol-5-disulfid (XIII.); wl., mikrokristallinisches Pulver aus Eg.; F. 220°. Die gelbe ammoniakalische Lsg. des letzteren entfärbt sich bald und giebt dann beim Ansäuern 1-Phenyl-5-thiourazol (XIV. oder XV.) in glän-



zenden Nadelchen oder Blättchen. Derbe, flache Nadeln oder langgestreckte Blätter aus W.; F. 229–230°; fast unl. in Ä., Bzl.; zll. in w. A., sd. W. — 2,5-Diphenylthiocarbaxid-1-carbonsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , aus Phenylhydrazin- $\alpha$ -thiocarbonylchlorid- $\beta$ -carbonsäureäthylester und Phenylhydrazin in Ä.; Blättchen; F. 138°; ll. in w. A., Chlf., Essigester; viel schwerer l. in Ä., Bzl. — Liefert mit Ätzkali 1-Phenyl-4-amino-5-thiourazol (XVI.); wasserklare Kryställchen aus verd. A.; F. 184°; ll. in h. A.; wl. in Ä. Bzl.; unl. in W.; besitzt saure, aber keine basischen Eigenschaften. — 2-Phenyl-5-p-tolylthiocarbaxid-1-carbonsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , aus Phenylhydrazin- $\alpha$ -thiocarbonylchlorid- $\beta$ -carbonsäureäthylester und p-Tolylhydrazin; Büschel farbloser Nadelchen aus A.; F. 133°. — Wird von Natronlauge in 1-Phenyl-4-p-toluidothiourazol (XVII.) übergeführt; wasserhelle Nadeln; F. 190°. — p-Tolylhydrazin- $\alpha$ -thiocarbonylchlorid- $\beta$ -carbonsäureäthylester,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot Cl) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ . Gelbliche Nadeln; F. 109

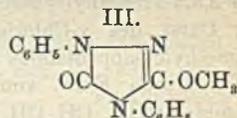
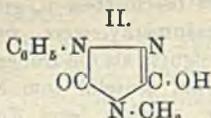
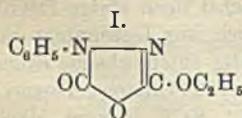
bis 110°. Liefert mit Phenylhydrazin *5-Phenyl-2-p-tolylthiocarbaxid-1-carbonsäure-äthylester*,  $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ ; wasserhelle, derbe Kry-



stalle aus A.; F. 125°; ll. in A.; wl. in Ä., Bzl. — Wird von Natronlauge zum *1-p-Tolyl-4-anilinothiourazol* (XVIII.) kondensiert; Nadeln; F. 219°; l. in h. A.; wl. in Ä., Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2320—31. 20/7. [9/7.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.)

STELZNER.

M. Busch u. C. Heinrichs, *Über die 1,4-Dialkylurazole*. Während Hydrazin und Alkylhydrazine sich mit Carbazinsäureester- $\alpha$ -carbonylchloriden glatt zu Carbazid-carbonsäureestern umsetzen (vgl. das vorausstehende Ref.), spaltet Ammoniak aus diesen Chloriden Salzsäure heraus unter B. von Diazolonen; primäre Amine verhalten sich dagegen analog den Hydrazinen und erzeugen 2,4-Dialkylsemicarbazid-1-carbonsäureester, welche durch w. verd. Natronlauge leicht in 1,4-Dialkylurazole überführbar sind. — Bei der Einw. von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf *Phenylhydrazindicarbonylchlorid*,  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot Cl) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$  (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 460; C. 1900. I. 672), bildete sich an Stelle des erwarteten Amids stets *1-Phenyl-3-äthoxybiazolon*, (I.; J. pr. Chem. [2] 60. 239; C. 99. II. 663). — *2-Phenyl-4-methylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*,  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , entstand unter starker Wärmeentw., als eine 33%ig. wss. Methylaminlg. zu einer konz. alkoh. Lsg. des Chlorids gefügt wurde; Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 131°; ll. in A., Bzl., Ä., h. W.; fast unl. in Lg., geht durch Erwärmen mit 5%ig. Natronlauge in *1-Phenyl-4-methylurazol* (II.) über; glänzende Nadeln aus Eg. oder A.; F. 224°; zll. in sd. Eg.; schwerer l. in A.; wl. in Bzl., h. W.; kl. in Ä.; unl. in Lg.; spielend l. in Ätzalkalien, Soda u. Ammoniak; konz. Natronlauge fällt das Na-Salz in glänzenden verfilzten Nadelchen; im Gegensatz zu den 1,4-Diaryllurazolen (vgl.

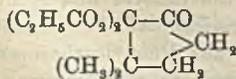


unten) nur schwer acetylierbar u. alkylierbar. — Die Acetylverb.,  $C_{11}H_{11}O_5N_3$ , wurde durch einstündiges Kochen von 1 g Urazol mit 5 g Essigsäureanhydrid u. 1 g Na-Acetat erhalten; Nadeln aus A.; F. 129°. — *2-Phenyl-4-äthylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*,  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ . Zu großen Krystallwarzen vereinigte Nadelchen aus Bzl.-Lg.; F. 113°; ll. in A.; wl. in Bzl., Ä., h. W.; fast unl. in Lg. — *1-Phenyl-4-äthylurazol*,  $C_{10}H_{11}O_2N_3$ . Glänzende Blätter aus A.; F. 174°. — *2-Phenyl-4-benzylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*,  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ . In Warzen vereinigte Nadelchen aus Bzl.; F. 143—144°; ll. in A.; viel schwerer l. in Ä., Bzl.; fast unl. in W., Lg. — *1-Phenyl-4-benzylurazol*,  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ . Wasserhelle, langgestreckte, schief abgeschnittene Täfelchen aus A.; F. 232°; fast unl. in W., zl. in sd. A., Eg. — Auf aromatische Amine wirkt das Phenylcarbaminsäureester- $\alpha$ -carbonylchlorid viel weniger energisch ein als auf aliphatische Basen; doch ist die Rk. durch kurzes Erwärmen von Chlorid und Amin in konz. alkoh. Lsg. zu Ende zu führen. — *2,4-Diphenylsemicarbazid-1-carbonsäure-äthylester*,  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , wurde aus Phenylcarbaminsäureester- $\alpha$ -carbonylchlorid und Anilin in A., sowie aus Phenylcarbaminsäureester und Phenylisocyanat in Bzl. erhalten. Wasserhelle Prismen mit  $\frac{1}{2} C_6H_5 \cdot OH$  aus A.; F

123°; die A.-freie Substanz schm. bei 131°. — Durch Erwärmen mit verd. Natronlauge entstand *1,4-Diphenyluraxol*,  $C_{14}H_{11}O_2N_3$ ; glänzende, schmale Blättchen aus A.; derbere Krystalle aus Eg.; F. 163°; ll. in w. A., Eg., Chlf.; zl. in Bzl.; wl. in Ä.; fast unl. in W., Lg.; starke, einbasische S. — Die Alkalisalze sind in konz. Ätzlauge unl. — K-Salz. Verfilzte Nadelchen. — Na-Salz,  $C_{14}H_{10}O_2N_3 \cdot Na + 4H_2O$ . Große, glänzende Nadeln. — Ca-Salz. Zu rundlichen Aggregaten vereinigte mkr. Blättchen. — Acetylverb.,  $C_{16}H_{13}O_3N_3$ . Seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 166°; ll. in A., Eg.; unl. in Lg., W. — Durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen mit Jodmethyl in methylalkohol. Kali unter Druck ging das *1,4-Diphenyluraxol* in *1,4-Diphenyl-3-methyltriaxolon* (III.) über; Wasserhelle spröde Nadeln aus verd. A.; F. 134°; ll. in A., Eg.; schwerer l. in Ä., Bzl.; besitzt weder saure, noch basische Eigenschaften. — *2-Phenyl-4-p-tolylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*,  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , aus Phenylcarbazinsäureester- $\alpha$ -carbonylchlorid u. p-Toluidin; Blättchen aus verd. A. — *1-Phenyl-4-p-tolyluraxol*,  $C_{15}H_{13}O_2N_3$ . Verfilzte Nadelchen aus A.; derbe Nadeln aus Eg.; F. 189—190°; fast unl. in Ä., Bzl. — *p-Tolylcarbazinsäureäthylester*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , aus p-Tolylhydrazin u. Chlorkohlensäureester in Ggw. von Pyridin; derbe Nadeln aus Lg.; F. 89—90°; ll. — *p-Tolylcarbazinsäureäthylester- $\alpha$ -carbonylchlorid*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot Cl) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , wurde durch Eintragen einer Bzl.-Lsg. von 10 g des eben beschriebenen Esters in 75 g einer 20%ig. Lsg. von Phosgen in Toluol bereitet; Nadelchen aus Lg.; F. 94°. — Setzte sich mit Anilin zum *2-p-Tolyl-4-phenylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , um; stark glänzende flache Nadelchen aus verd. A.; F. 96—97°; fast unl. in Lg., sonst ll. — Lieferte durch Behandeln mit Natronlauge *1-p-Tolyl-4-phenyluraxol*,  $C_{15}H_{13}O_2N_3$ ; glänzende Blätter aus A., die oberhalb 195° erweichen und bei 201° schm.; zl. in sd. A., Eg., sonst wl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2331—39. 20/7. [9/7.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

W. A. Noyes, *Synthese von Derivaten des Dimethylcyclopentanons, der  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyladipinsäure und der  $\alpha$ - $\beta$ - $\beta$ -Trimethyladipinsäure*. Vf. hat früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 54; Amer. Chem. J. 23. 128; C. 1900. I. 422. 724) die Synthese des 2,3,3-Trimethylcyclopentanons beschrieben u. giebt zunächst noch einige Details der Darst. des  $\gamma$ -Chlorisocaproensäureäthylesters, welcher sich zur Gewinnung des Trimethylcyclopentanons besser eignet, als die früher verwandte entsprechende Bromverb. Durch Einw. von PBr<sub>3</sub> auf Fuselöl vom Kp. 128—132° entsteht Isoamylbromid,  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ , welches beim Kochen mit KCN in verd. alkoh. Lsg. in das entsprechende Cyanid übergeht. Die durch Verseifen des Cyanids entstehende Isocaproensäure reinigt man durch Dest. und führt sie durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in Isocaprolakton,  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ , über. Aus letzterem erhält man durch Einw. von HCl in alkoh. Lsg. den  $\gamma$ -Chlorisocaproensäureäthylester,  $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ .

Das früher beschriebene *Dimethylcyanocarboxäthylcyclopentanon* (Amer. Chem. J. 22. 259; C. 99. II. 772) zeigt beim Kochen mit verd. HCl eine sehr merkwürdige Zers., welche noch schneller beim Erhitzen auf 150—160° im verschlossenen Rohr vor sich geht. Hierbei werden Essigsäure,  $CO_2$  und Isocaprolakton erhalten. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH entsteht die letztere Verb. und Malonsäure. Ein ähnliches Verhalten zeigt *3,3-Dimethyl-2,2-dicarboxäthylcyclopentanon* (s. nebensteh. Formel), welches entsteht, wenn man zu einer Lsg. von 115 g Na in 130 ccm absoluten A. 85 g reinen Malonsäure- u. 89 g  $\gamma$ -Chlorisocaproensäureester fügt. Man erhitzt die Mischung auf dem Wasserbad 4 bis 6 Stunden, destilliert den A. unter vermindertem Druck ab, fügt zum Rückstand



W. und destilliert das sich abscheidende u. mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknete Öl unter 20 mm Druck. Hierbei geht bei  $80^\circ$  Brenzterebinsäureester, bei  $90\text{--}100^\circ$  Malonsäureester und bei  $170\text{--}180^\circ$  das Dimethyldicarboxäthylcyklopentanon über, farbloses Öl,  $\text{Kp}_{14}$ .  $167\text{--}169^\circ$ . Es wird durch warme alkoh.  $\text{KOH}$ -Lsg. unter B. von Malon- u. Hydroxyisocapronsäure aufgespalten. Bei vorsichtiger Verseifung in der Kälte entsteht in kleinen Mengen  $3,3$ -Trimethylhexan- $1,2',6$ -säure. Einmal wurden auch größere Mengen  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyladipinsäure erhalten.

Tropft man eine Lsg. von 8,5 g Na in 140 ccm absol. A. in eine Mischung von 66 g Chlorisocapron- und 75 g Malonsäureäthylester, so entsteht der  $3,3$ -Trimethylhexan- $1,2',6$ -säuretriäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_8 = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ,  $\text{Kp}_{15}$ . 150 bis

$172^\circ$ . Die aus diesem Ester erhaltene  $3,3$ -Trimethylhexan- $1,2',6$ -säure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6 = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}(\cdot\text{COOH})_2 \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{matrix}$  krystallisiert aus W. in kompakten Krystallen vom F. 165

bis  $175^\circ$  unter Zers., wl. in W., swl. in Ä. Ca-Salz,  $\text{Ca}_2(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , l. in k. W., swl. in h. W. Erhitzt man die S. auf  $200^\circ$ , so entsteht  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyladipinsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{matrix}$ , Platten aus W., F.  $102^\circ$ , ll. in h. W.

u. Ä., wl. in k. W., unl. in Lg. Ca-Salz,  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) + n\text{H}_2\text{O}$ , Blättchen, wl. in W. Ag-Salz, unl. in W. Cu-Salz, grünes Pulver. Die von TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 860. 884; C. 98. II. 98. 107) aus Jonon und von BAEYER aus Tetrahydroeucarvon (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2074; C. 98. II. 925) erhaltene S. vom F.  $87\text{--}88^\circ$ , welche von beiden Vf. für  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyladipinsäure gehalten wird, muß eine andere Struktur besitzen.

$2,3,3$ -Trimethylhexan- $1,2',6$ -säuretriäthylester,  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  (Amer. Chem. J. 23. 128; C. 1900. I. 423), entsteht in guter Ausbeute aus der  $3,3$ -Trimethylhexan- $1,2',6$ -säure durch Einw. von Methyljodid und N-Äthylat. Erhitzt man letztere S. auf  $200^\circ$ , so geht sie über in  $\alpha$ - $\beta$ - $\beta$ -Trimethyladipinsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4 = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH} \end{matrix}$ , Blättchen aus W. oder Ä., F.  $136^\circ$ ,

wl. in W. und Ä., unl. in Lg. Sie scheint in zwei Formen, einer fumaroiden und einer maleinoiden, zu existieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 392—402. 26/7. [25/4.] Terre Haute. Ind. Lose Polytechnic Institute.) FAHRENHORST.

C. Loring Jackson u. G. E. Behr, *Symmetrisches Trijodbenzol*.  $1,2,4$ -Trijodbenzol (F.  $77^\circ$ ) ist von KEKULÉ (LIEBIG's Ann. 137. 164) durch Einw. von Jod u. Jodsäure auf Bzl. und von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 684; C. 95. I. 956) aus Dijoddiazobenzoljodid erhalten worden. Zwei isomere Verb. (F. 85 und  $182\text{--}184^\circ$ ) haben ISTRATI und GEORGESCU (Buletinul Soc. d. Sciinte d. Bucuresci I. 62) durch Erhitzen von Bzl. mit Jod und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dargestellt. Die genannten Autoren nehmen für die Verb. F.  $85^\circ$  die Konstitution  $1,2,4$ , für die Verb. F.  $182\text{--}184^\circ$  die Konstitution  $1,2,3$  an. Erstere Annahme kann nicht zutreffen, da das  $1,2,4$ -Trijodbenzol nach den übereinstimmenden Angaben von KEKULÉ u. HANTZSCH F.  $77^\circ$  hat. Da das symmetrische  $1,3,5$ -Trijodbenzol demnach noch unbekannt sein würde, haben Vf. nach der Methode von MICHAEL und NORTON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 111) durch Einw. von Monochlorjod auf Anilin Trijodanilin dargestellt u. in dieser Verb. mit Hilfe der Diazork. die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Das so erhaltene Trijodbenzol hat F.  $181^\circ$  und ist mit der von ISTRATI und GEORGESCU dargestellten Verb. F.  $182\text{--}184^\circ$  identisch, da es bei der Einw. von rauch.  $\text{HNO}_3$  das auch von den genannten Autoren unter gleichen Bedingungen erhaltene Trijoddinitrobenzol (F.  $210^\circ$ ) liefert. Die Konstitution  $1,3,5$  folgt nicht nur aus der Darstellungsweise

(unter analogen Bedingungen entstehen symm. Trichlor- u. Tribrombenzol), sondern auch daraus, daß durch Einw. von Anilin auf Trijoddinitrobenzol symm. Trianilidodinitrobenzol (F. 181°) entsteht. Für das von ISTRATI und GEORGESCU dargestellte Trijodbenzol, F. 85°, bleibt nur die Konstitution 1,2,3, falls dasselbe nicht ein durch höher schmelzende Verb. verunreinigtes 1,2,4-Trijodbenzol, F. 77°, ist, was leicht möglich ist, da es aus einem Gemenge zweier Trijod- und zweier Tetrajodbenzole isoliert worden ist.

*Darstellung von Trijodanilin.* Durch eine Lsg. von salzsaurem Anilin in viel W. wird schnell ein Luftstrom geleitet, der vorher eine mit etwas mehr als der berechneten Menge Monochlorjod beschickte, durch Eintauchen in warmes W. auf 60° erwärmte Flasche passiert hat. — 1,3,5-Trijodbenzol,  $C_6H_3J_3$ . Trijodanilin wird in Bzl. + A. gel. und mit konz.  $H_2SO_4$  und Natriumnitrit versetzt. Weiße Prismen, F. 181°. L. in Bzl.,  $CS_2$ , h. Chlf., unl. in W. Konz. HCl, konz.  $HNO_3$  u. starke NaOH wirken nicht ein, konz.  $H_2SO_4$  bewirkt in der Hitze teilweise Zers. Durch rauch.  $HNO_3$  wird Trijoddinitrobenzol,  $C_6HJ_3(NO_2)_2$ , gebildet. Lichtgelbe Krystalle, F. 210°. Letztere Verb. giebt beim Erwärmen mit ca. 6 Mol. Anilin Trianilidodinitrobenzol (F. 181°), das identisch ist mit dem von JACKSON u. PALMER (Amer. Chem. J. 11. 455) aus Tribromdinitrobenzol dargestellten 1,3,5-Trianilido-2,4-dinitrobenzol. (Amer. Chem. J. 26. 55—61. 19/7. 1901. [12/12. 1900.\*] Chem. Lab. of Harvard College.)

ALEXANDER.

C. Loring Jackson und W. P. Cohoe, *Derivate des m-Dibromdinitrobenzols.* Die Konstitution des von KÖRNER (Gaz. chim. ital. 1874. 305) zuerst dargestellten m-Dibromdinitrobenzols (F. 117,4°) ist noch nicht sicher festgestellt. Vf. haben durch Nitrieren von m-Dibrombenzol diese Verb. dargestellt. Da NIETZKI und SCHADLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1666; C. 97. II. 346) durch Nitrieren von m-Dichlorbenzol,  $Cl_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}$  erhalten haben, so macht die analoge Darstellungsweise die gleiche Konstitution des m-Dibromdinitrobenzols sehr wahrscheinlich. Unzweifelhaft geht die Konstitution aus den m-Dibromdinitrobenzolderivaten hervor, die zum Teil schon auf andere Weise dargestellt worden sind.

*Darstellung von m-Dibromdinitrobenzol*,  $C_6H_2Br_2(NO_2)_2$ . Acetanilid wird in wss. Suspension durch mit Bromdämpfen beladene Luft in Monobromacetanilid übergeführt, dieses in Eg. oder Chlf. mit etwas mehr als der berechneten Menge Br versetzt und das gebildete Dibromacetanilid mit  $H_2SO_4$  (D. 1,44) verseift. Dibromanilin wird durch Einw. von  $NaNO_2$  +  $H_2SO_4$  in A.-Bzl.-Lsg. in m-Dibrombenzol übergeführt, und dieses durch  $HNO_3$ - $H_2SO_4$ -Gemisch nitriert. Gelbe Krystalle, F. 117°. — Dianilidodinitrobenzol, F. 185°, mit der von NIETZKI u. SCHADLER (l. c.) erhaltenen Verb. identisch. — Wirkt Anilin in der Kälte auf m-Dibromdinitrobenzol ein, so entsteht 1-Brom-3-anilido-4,6-dinitrobenzol,  $C_6H_2(NHC_6H_5)Br(NO_2)_2$ , F. 157°. Existiert in zwei Modifikationen, einer roten u. einer gelben, die leicht in einander übergehen. Ll. in Bzl., l. in Toluol und Chlf., wl. in Ä., Aceton und h. A. — Dinitroresorcin-diäthyläther, F. 133°, entsteht, wenn Natriumäthylat in absoluter alkoh. Lsg. auf m-Dibromdinitrobenzol einwirkt. Die Konstitution dieser Verb. ist von JACKSON u. KOCH (Amer. Chem. J. 21. 510; C. 99. II. 188) festgestellt worden. — 1,3-Diphenoxy-4,6-dinitrobenzol. B. Aus Dibromdinitrobenzol u. Phenolnatrium. Weiße Prismen, F. 129°, ll. in Bzl., l. in Toluol, Chlf. h. A.; wl. in Ä. Diese Verb. liefert bei Einw. von Natriummalonester ein Öl, dessen alkoh. Lsg. mit wss. NaOH einen hellroten Nd. giebt, dessen Zus. der Formel  $C_6H_2(NO_2)_2(OC_6H_5)[CNa(COOC_2H_5)_2]$  entspricht. — 1,3-Dibrom-4,6-phenylendiamin,  $C_6H_2Br_2(NH_2)_2$ , entsteht bei der Reduktion des Dibromdinitrobenzols mit Zinkstaub und Essigsäure. F. 134° (aus A.) (vgl. JACKSON und CALVERT, Amer. Chem. J. 18. 482). (Amer. Chem. J. 26. 1—9. 19/7. 1901. [13/12. 1899.\*] Chem. Lab. of Harvard College.)

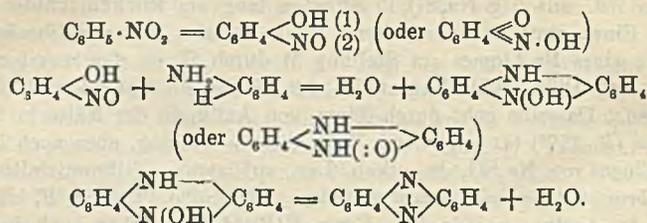
ALEXANDER.

C. Loring Jackson u. Richard B. Earle, *Über die Einwirkung von Natriumsulfit auf Tribromdinitrobenzol und Tribromtrinitrobenzol*. 1,3,5-Tribrom-2,4-dinitrobenzol kann nach der STRECKER'schen Methode (LIEBIG's Ann. 148. 90) durch Kochen mit wss. Natriumsulfitlg. nicht sulfoniert werden. Wss. Natriumsulfitlg. reagiert überhaupt nicht. Werden dagegen 5 g symm. Tribromdinitrobenzol in 70 ccm A. und 20 ccm Bzl. mit 5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so findet eine Einw. statt. Das erhaltene Prod. ist aber keine Sulfonsäure, sondern unter Ersatz eines Br-Atomes (in Stellung 5) durch H ist das zuerst von KÖRNER (Gaz. chim. ital. 1874. 305) dargestellte 1,3-Dibrom-4,6-dinitrobenzol (F. 117°) gebildet worden. Dasselbe geht durch Einw. von Anilin in der Kälte in Bromanilidodinitrobenzol (F. 157°) (s. vorstehend. Ref.) über. — Analog, aber noch leichter, verläuft die Einw. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in alkoh. Lsg. auf symm. Tribromtrinitrobenzol. Es wird 1,3-Dibrom-2,4,6-trinitrobenzol gebildet. Blafgelbe Prismen, F. 135°, ll. in Ä., l. in Chlf., A., Aceton, unl. in W. Konz.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirken auch in der Wärme nicht ein. Ist in warmer, konz.  $\text{HNO}_3$  unverändert l. Alkoh.  $\text{NaOH}$  giebt tiefrote Färbung. Diese Verb. kann auch in sehr geringer Ausbeute durch Nitrieren von m-Dibromdinitrobenzol (F. 117°) (Darst. siehe vorsteh. Ref.) mittels rauchender  $\text{HNO}_3$  (D. 1,50) und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,86) gewonnen werden. Als Hauptprod. bei der Einw. des Säuregemisches entsteht aber 1,2,3-Tribrom-4,6-dinitrobenzol, gelblichweiße, rechtwinkelige Plättchen (aus A. und Bzl.), F. 150°, l. in Bzl., Ä., A.; unl. in W. Konz. SS. wirken auch in der Wärme nicht ein, ist in warmer konz.  $\text{HNO}_3$  unverändert l., alkoh.  $\text{NaOH}$  giebt lichtgelbe Färbung. Bei der Einw. von 3 Mol.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  auf Dibromtrinitrobenzol in Bzl.-A.-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Styphninsäureäthylester (F. 121°). Bei der Einw. von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  auf 1,2,3-Tribrom-4,6-dinitrobenzol unter analogen Bedingungen entsteht eine in W. l. Verb. Wird die wss. Lsg. des Verdunstungsrückstandes mit Essigsäure angesäuert, so fällt ein teeriger Nd. der, in W. suspendiert und durch Neutralisation mit  $\text{NaOH}$  wieder in Lsg. gebracht, auf Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  das Ba-Salz des Bromdinitroresorcinmonoäthyläthers,  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_2)_2\text{Ba}$ , liefert, feine, gelbe Nadelchen (aus A.), unl. in W., l. in A. Ist bei 100° beständig, explodiert bei höherer Temperatur. Wird durch Essigsäure nicht zersetzt. Bromdinitroresorcinmonoäthyläther, weiße, federige Krystalle, die beim Stehen gelb werden (aus A.). F. 78°. (Amer. Chem. J. 26. 46—55. 19/7. 1901. [9/5. 1900.\*] Chem. Lab. of Harvard College.) ALEXANDER.

A. Wohl u. W. Aue, *Über die Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Alkali*. Durch Erhitzen von Nitrobenzol mit gepulvertem Ätzkali entsteht nach WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3486; C. 1900. I. 117; vergl. DRP. 116790; C. 1901. I. 149) o-Nitrophenol; bei der Einw. von Ätzkali auf ein Gemisch von Nitrobenzol und Anilin erhielten MERZ und CORAY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 4. 982) in erheblicher Menge Azobenzol; aus Nitrobenzol u. o-Toluidin gewann SANDMEYER (DRP. 52839; vgl. JACOBSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2543) auf gleichem Wege Methylazobenzol. — Die Vff. erhitzen etwa gleiche Gewichtsteile Nitrobenzol und Anilin mit gepulvertem  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  und beobachteten je nach den Versuchsbedingungen die vorwiegende B. von Phenazin,  $\text{C}_8\text{H}_6\left\langle \begin{smallmatrix} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , oder einer Verb.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$ . Die Vermutung, daß das Phenazin aus dem Anilin infolge einer Oxydationswirkung des Nitrobenzols entstanden sei, trifft nicht zu; als  $\beta$ -Naphtylamin in gleicher Weise behandelt wurde, entstand keine Spur Naphtazin, wohl aber  $\alpha,\beta$ -Naphtophenazin in größerer Menge, u. aus  $\beta$ -Naphtylamin u. m-Nitrotoluol bildete sich ein Tolunaphtazin. Die primäre Entstehung einer Azo- oder Azoxyverb. ist ebenfalls nicht anzunehmen, denn weder Azo-, noch Azoxybenzol lieferten durch Erhitzen mit Ätzkali für sich, sowie in Ggw. von Anilin oder Nitrobenzol Phenazin.

Nitrosobenzol oder Phenylhydroxylamin sind als Zwischenprodd. ausgeschlossen, da diese nach BAMBERGER von Alkalien in anderer Weise verändert werden. Da auch o-Nitrophenol mit Anilin und Kali kein Phenazin entstehen liefs, und eine direkte Kondensation von Anilin mit Nitrobenzol durch wasserentziehende Mittel nicht gelang, so formulieren die Vf. den Verlauf der Rk. wie folgt:

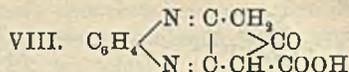
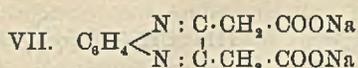


Das als erstes Prod. vorausgesetzte o-Nitrosophenol wird von Ätzkali allein zu o-Nitrophenol oxydiert (Anm. Bei der Ausführung der WOHL'schen Rk. im Grofsen entstehen bei Anwendung von völlig trockenem Alkalihydrat aus 5 Mol. Nitrobenzol ganz glatt 3 Mol. o-Nitrophenol u. 1 Mol. Azoxybenzol), bei Ggw. von Anilin jedoch zu der Verb.  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{N(OH)} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_5$  kondensiert. Diese selbst liefs sich nicht isolieren, dagegen liegt in der oben erwähnten Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$ , das um zwei H-Atome ärmere Phenazin-N-oxyd,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , bezw.  $\left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N}(\text{:O}) \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , vor, dessen Reindarst. gelang. Analog dieser Substanz werden auch aus  $\beta$ -Naphthylamin gewonnen. Diese *cyklischen Azoxyverbindungen* geben keine Acetylderivate, enthalten also weder Hydroxyl-, noch Imidgruppen. Das Sauerstoffatom derselben läfst sich durch Dest. der Verb. über Eisenfeile oder Erwärmen mit Traubenzucker in alkal. Lsg. herausnehmen unter B. von Phenazinen. Durch andere Reduktionsmittel werden die N-Oxyde zu Dihydrophenazinen reduziert, und zwar wurde hierbei, wie besonders festgestellt wurde, die einem O-Atom äquivalente Menge Reduktionsmittel mehr verbraucht, als bei den Phenazinen selbst. — Es ist nicht gelungen, Phenazin-N-oxyd mit Anilin u. Alkali in Phenazin oder letzteres durch Nitrobenzol u. Alkali (bezw. andere Oxydationsmittel) in das N-Oxyd überzuführen.

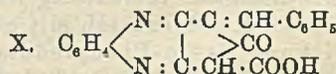
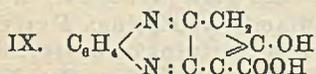
Als je 1 Gewichtsteil *Nitrobenzol* und *Anilin* mit 4 Gewichtsteilen grob gepulvertem Natronhydrat auf ca. 140° erwärmt wurden, verflüssigte sich die M., die Temperatur stieg um 10–20°, u. nach 1–2 Stdn. war das Prod. erstarrt. Zuletzt wurde bis zum Abfliefsen der entstandenen Natronlauge auf 160° erhitzt, der schwarze Rückstand mit W. gewaschen, mit 20%iger Salzsäure ausgezogen, die salzsaure Lsg. zur Zerstörung von Nebenprodd. mit verd. Salpetersäure erwärmt und dann mit viel W. oder Ammoniak gefällt. 60% des angewandten Anilins waren in *Azobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , 30% in *Phenazin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$  (gelbe Nadeln, F. 171°), übergegangen. — Bei Anwendung von Ätzkali vollzieht sich die Rk. innerhalb 1–2 Tagen von selbst. — Bei der Darst. von *Phenazin-N-oxyd*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$ , läfst man die Temperatur nicht über 125° steigen; auch hier bildet sich, neben schwarzen Zersetzungsprodd., *Azobenzol*. Das N-Oxyd schied sich aus A. in gelben oder roten Nadeln ab, die im Vakuum bei 240–250° ziemlich unzers. sublimierten, sich bei 260–280° jedoch unter B. von Phenazin reduzierten. Letzteres entstand auch durch längeres Kochen des Oxyds mit Essigsäureanhydrid, während die Reduktion mit Na-Amalgam in A. oder mit Zinkstaub + Salzsäure *Dihydrophenazin*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , ergab. — Aus Nitrobenzol,  $\beta$ -Naphthylamin und Natronhydrat wurden bei 115–140° wechselnde Mengen  $\alpha, \beta$ -Naphthophenazin (I.; F. 143–144°) und  $\alpha, \beta$ -Naphthophenazin-N-oxyd (II.)



isoliert werden konnte, und durch Ansäuern der Lsg. mit verd.  $H_2SO_4$  die *Benzo- $\beta$ -ketopentamethylenaxinmethylsäure*,  $C_{12}H_8O_3N_2$  (VIII., bezw. IX.), goldgelbe Nadeln

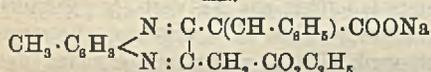


aus A., zers. sich bei etwa  $200^\circ$ , ohne zu schm., l. in Chlf., Eg., Aceton, Bzl., weniger l. in A. und Ä., unl. in Lg., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit brauner Farbe, welch letztere beim Verdünnen mit W. einer grünen Fluoreszenz Platz macht, l. in k.  $K_2CO_3$ -Lsg., spaltet selbst bei längerem Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  keine  $CO_2$  ab, kondensiert sich mit Benzaldehyd in Ggw. einer geringen Menge Piperidin zu *Benzylidenbenzo- $\beta$ -ketopentamethylenaxinmethylsäure*,  $C_{19}H_{12}O_3N_2$  (X.), gelbe Nadeln, F.  $198^\circ$ .

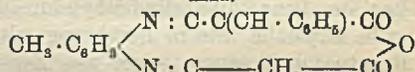


Einwirkung von 1,3,4-Toluyldiamin auf Ketipinsäureester: Aus äquimolekularen Mengen von Toluyldiamin,  $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)_2^{3,4}$ , u. Ketipinsäureester entsteht *1,3,4-Toluchinoxalindithylsäureäthylester*,  $C_{17}H_{20}O_4N_2$  (vgl. Formel I.), gelbe Prismen, F.  $59^\circ$ , l. in A., Chlf., Ä. und Bzl., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe. Der *Tolu- $\beta$ -ketopentamethylenaxinmethylsäureäthylester*,  $C_{14}H_{14}O_3N_2$  (vergl. Formel III. und IV.), zersetzt sich bei  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen, die *Tolu- $\beta$ -ketopentamethylenaxinmethylsäure*,  $C_{13}H_{10}O_3N_2$  (vergl. Formel VIII. und IX.), gelbe Nadeln, zers. sich bei  $220^\circ$ , die entsprechenden *Benzylidenderivate*,  $C_{22}H_{18}O_3N_2$  (vgl. Formel VI.), orangefarbene Nadeln, F.  $198^\circ$ , bezw.  $C_{30}H_{14}O_3N_2$  (vgl. Formel X.), F. oberhalb  $200^\circ$ . Bei der Einw. von 1 Mol. alkoh. NaOH auf den Benzylidenester entsteht das orangefarbene, in A. swl., kristallinische Na-Salz XI., durch Einw. von 2 Mol. NaOH ein der Formel VII. entsprechendes, in A. l. Na-Salz, welches beim Ansäuern seiner wss. Lsg. mit verd.  $H_2SO_4$  eine in Natronlauge erst nach längerem Kochen l. Verb., wahrscheinlich das Anhydrid XII., gelbe Krystalle, F.  $163^\circ$  unter Bräunung

XI.

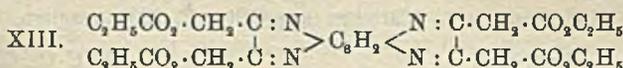


XII.



abscheidet. Eine Abspaltung von  $CO_2$  und B. eines Ketons konnten auch hier nicht erzielt werden.

III. Kondensation des Ketipinsäureesters mit einigen Diorthotetraminen. Die von den Vff. versuchte Kondensation mit einigen Triaminen lieferte zum Teil verharzte Verbb. — Ketipinsäureester (2 Mol.) kondensiert sich in alkoh. Lsg. mit 1,2,3,4-Phenylentetraminsulfat (1 Mol.) in Ggw. von Na-Acetat bei  $50\text{--}60^\circ$  zu *1,2,3,4-Dichinoxalinteträthylsäureäthylester*,  $C_{38}H_{80}O_8N_4$  (XIII.), gelbbraune Nadeln



aus A., F.  $128^\circ$ , l. in h. A. u. Chlf., swl. in Ä. Der unter den gleichen Bedingungen aus 1,2,4,5-Phenylentetraminchlorhydrat entstehende *1,2,4,5-Dichinoxalinteträthylsäureäthylester*, orangefarbene Blättchen, schm. bei  $143^\circ$  und giebt mit konz.  $H_2SO_4$  eine prächtig blaue, durch Wasserzusatz erst rot, dann gelb werdende Lsg., der aus 1,2,3,4,5-Toluylentetraminsulfat entstehende *1,2,3,4,5-Toludichinoxalinteträthylsäureäthylester*,  $C_{37}H_{32}O_8N_4$ , feine, gelbe Nadeln aus A., schm. bei  $153^\circ$  und liefert mit konz.  $H_2SO_4$  eine orangefarbene Lsg. Die Einw. von Na-Äthylat auf eine alkoh. Lsg. des letzteren Esters und die darauf folgende Zers. des gebildeten Na-Salzes durch verd.  $H_2SO_4$

führt zum n. Ketopentamethylenderivat,  $C_{23}H_{20}O_6N_4$ , gelbes Krystallpulver, zers. sich bei  $220^\circ$ , ohne zu schm., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 712—25. 20/7. Freiburg [Schweiz]. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

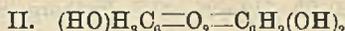
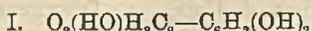
**P. Kattwinkel u. R. Wolfenstein**, *Über Dibenzylidinitrile*. Nach MORITZ u. WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 432; C. 99. I. 835) werden gewisse Alkylbenzole von K-Persulfat zu Dibenzylderivaten oxydiert. — Als 25 g *p-Tolunitril*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ , mit einer h. gesättigten und mit Soda neutralisierten K-Persulfatlsg. erwärmt wurden, war nach 5–6 Stdn. das Oxydationsmittel verbraucht. Die sich abscheidende feste M. enthielt 10 g unverändertes Nitril; daneben waren 1,5 g *1,4-Dibenzylidinitril*,  $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (F.  $198^\circ$ ; wurde von konz. Schwefelsäure zu *Dibenzyl-4,4'-dicarbonsäure*,  $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , verseift, welche bei  $320^\circ$  noch nicht schm.) und 1,6 g *p-Cyanbenzoesäure*,  $CN \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , entstanden. Glänzende, mkr. Blättchen aus W., F.  $219^\circ$ ; wird von sd. Kalilauge zu *Terephthalsäure*,  $C_6H_4(COOH)_2$ ,<sup>14</sup> verseift; die Angabe SANDMEYER'S (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1497), daß die *p-Cyanbenzoesäure* beim Umkrystallisieren aus W. in *Terephthalaminsäure*,  $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , übergeht, ist unzutreffend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2423—25. 26/7. [9/7.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

**C. Loring Jackson und Waldemar Koch**. *Über Derivate des o-Benzochinons*. Von Derivaten des o-Benzochinons ist bisher nur Tetrabrom-o-chinon und Tetrachlor-o-chinon von ZINKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1776) und o-Dioxydiphenylsulfon von HINSBERG und HIMMELSCHNEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2025. C. 96. II. 836) dargestellt worden. Da o-Chinon sehr empfindlich gegen oxydierende Mittel zu sein scheint, versuchten Vff. diese Verb. unter Ausschluss oxydierender Mittel darzustellen. Durch Einw. von Jod auf das Pb-Salz des Brenzkatechins in Chlf.-Suspension wurde eine dunkelgranatrote Lsg. erhalten, in der die Gegenwart von o-Chinon durch folgende Versa. festgestellt wurde.

Nach WICHELHAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1504) entsteht bei Einw. von HCl auf p-Chinon Hydrochinon und Chlor, das sekundär auf das Hydrochinon substituierend einwirkt. Entsprechend wird bei Einw. von HCl-Gas auf die rote Lsg. Monochlorbrenzkatechin neben etwas Brenzkatechin gebildet. — Durch Behandlung der roten Lsg. mit reduzierenden Agenzien  $[(NH_4)_2S, SO_2]$  wird Brenzkatechin gebildet. — Brom bewirkt die B. von Tetrabrombrenzkatechin, wobei der durch die Rk. gebildete HBr reduzierend wirkt. — Durch Zusatz der o-Chinonlsg. zu einer Lsg. von Benzolsulfonsäure in Chlf. entsteht ein o-Dioxydiphenylsulfon,  $C_6H_5SO_2C_6H_5(OH)_2$ , (F.  $153^\circ$ ), das in seinen Eigenschaften nicht ganz mit der von HINSBERG u. HIMMELSCHNEIN (l. c.) dargestellten Verb. übereinstimmt. Es gelang Vff. nicht, nach den Angaben der genannten Autoren letztere Verb. darzustellen, und konnte deshalb kein genauer Vergleich vorgenommen werden. — Mit Anilin giebt die rote Chloroformlsg. ein Dianilidochinonanil,  $C_6H_5(C_6H_4NH)_2O(C_6H_5N)$ , F.  $203^\circ$ ; vgl. ZINCKE u. v. HAGEN (LIEBIG'S Ann. 311. 276; C. 1900. I. 379). — Bei der Einw. von o-Phenylendiamin auf die Lsg. von o-Chinon wird kein Phenacin gebildet, sondern es findet nur eine Oxydation des Diamins statt.

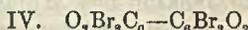
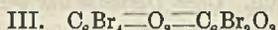
Es wurde auf die verschiedenste Weise versucht das o-Chinon aus der Chlf.-Lsg. zu isolieren. Immer wurde eine schwarze, in Chlf. unl. Verb. u. braune, in Chlf. l. Prodd. erhalten. Die schwarze Verb. entsteht auch beim Stehen der Chinonlsg., die B. derselben beginnt schon nach ca. einstündigem Stehen in verschlossenem Gefäße und ist nach 30 Stunden vollendet. Die Verbrennung dieses Prod. giebt der Formel  $C_{12}H_8O_6$  entsprechende Resultate. Es scheint mit dem von H. A. TORREY durch elektrische Oxydation von Brenzkatechin erhaltenen, schwarzen Prod. identisch zu sein. Das Prod. ist demnach durch Vereinigung zweier Mol. o-Chinon und Eintritt

einer Hydroxylgruppe entstanden, u. könnte es entweder ein Diphenylderivat (I.) oder ein Brenzkatechinäther (II.) sein. Vff. entscheiden sich für Formel I., weil bei der



Reduktion mit Natriumamalgam eine schwarze, scheinbar ebenso komplexe Verb., aber keine Spur Brenzkatechin entsteht. Da die Verb. eine Tribenzoylverb.  $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_5 \cdot (\text{OCOC}_6\text{H}_5)_3$  bildet, sind drei Hydroxylgruppen vorhanden. Sowohl die Benzoylverb., wie auch das ursprüngliche Prod. geben mit Phenylhydrazin N-haltige Verb., deren N-Gehalt aber bedeutend geringer ist, als den erwarteten Hydrazonen entsprechen würde. Da die Substanz ein beständiges Bleisalz liefert, stehen wahrscheinlich zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung zu einander. Die Stellung der dritten Hydroxylgruppe konnte nicht festgestellt werden. Das Umwandlungsprod. wird auch beim Stehen der o-Chinonlsg. in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre gebildet. Der zur B. der 3. Hydroxylgruppe nötige Sauerstoff wird wahrscheinlich von einer anderen Menge o-Chinon geliefert, die dann die braunen, in Chlf. l. Prodd. bildet.

Weitere Verss. der Vff. erstreckten sich auf das Tetrabrom-o-chinon. Durch Behandlung dieser Verb. mit einer Lsg. von Tetrabrombrenzkatechin in verd. Essigsäure entsteht unter Entw. von HBr eine Verb. von der Formel  $\text{C}_{12}\text{Br}_6\text{O}_4$ . Diese Verb. könnte ein Brenzkatechinäther (III.) oder ein Diphenylderivat (IV.) sein. Bei



der Reduktion dieses Prod. mit Natriumamalgam entsteht eine schokoladenbraune Verb. von gleichem Bromgehalte, die durch  $\text{HNO}_3$  wieder quantitativ in das ursprüngliche Prod. übergeführt wird.

Vff. halten die Verb. ihren Unterss. entsprechend für einen Brenzkatechinäther. — Das durch Reduktion mittels Natriumamalgam entstehende braune Prod. wird auch durch Einw. von Tribrompyrogallol auf Tetrabrom-o-chinon und durch Einw. von Salzsäure auf den Brenzkatechinäther bei  $160-175^\circ$  erhalten. Vff. glauben deshalb, daß es das dem Chinon entsprechende Hydroxylderivat sei, trotzdem es sich in Alkalien nicht löst. Den Brenzkatechinäther nennen Vff. Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther und das Reduktionsprod. desselben Hexabrom-di-o-oxybrenzkatechinäther. Analog dem Tetrabrombrenzkatechin wirkt Tribromresorcin auf Tetrabrom-o-chinon ein, und es entsteht Ditribrom-m-oxypyphenyldibrom-o-chinophenyläther,  $(\text{C}_6\text{HBr}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{Br}_3\text{O}_2$ , (F.  $217^\circ$ ). Andere Phenole üben nur eine reduzierende Wirkung auf Tetrabrom-o-chinon aus. Durch wiederholtes Eindampfen von Tetrabrom-o-chinon mit Eisessig auf dem Wasserbade erhielten Vff. neben einer geringen Menge des roten Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäthers einen weissen, krystallinischen Körper (F.  $230^\circ$ ), dessen Analyse den Formeln  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_3\text{O}_2$  oder  $\text{C}_{14}\text{Br}_3\text{O}_6$  entspricht. Verss., die Konstitution dieser Verb. genauer aufzuklären, führten zu keinem Resultate.

Experimenteller Teil. *Darst. der o-Chinonlsg.* Das gut getrocknete u. fein gepulverte Pb-Salz des Brenzkatechins wird in Chlf., das frei von W. u. A. ist, mit etwas mehr als der halben berechneten Menge Jod (in Chlf. gelöst) geschüttelt. *Umwandlungsprod. des o-Chinons*,  $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_5(\text{OH})_3$ . Schwarzes, amorphes Pulver, zers. oberhalb  $170^\circ$ ; ll. in A., Ä., Eg., unl. in Bzl. und Chlf. Wird von starken SS. scheinbar nicht angegriffen, Alkalien lösen es. Durch Zusatz der alkoh. Lsg. zu kochender, wss. Bleiacetatlsg. wird ein Pb-Salz,  $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_5\text{Pb}$ , gebildet. — *Benzoxo-o-chino-o-dibenzoxydiphenyl*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ , entsteht durch Einw. von Benzoylchlorid auf die w. Lsg. des Umwandlungsprod. in KOH. Lichtgelbes, amorphes Pulver, F. unbestimmt, ll. in Chlf., unl. in A., W. und Alkalien. — *Monochlorbrenzkatechin*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})_2$ . B. Durch Einw. von trockenem HCl auf o-Chinonlsg. Perlmutterglänzende Plättchen, F.  $84-85^\circ$  (nicht ganz konstant), ll. in W., A., Ä., Bzl., unl. in Lg. Giebt in wss. Lsg. mit Bleiacetat ein Pb-Salz. — *Tetrabrom-*

*brenzkatechin*,  $C_6Br_4(OH)_2$ , (vgl. ZINKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1777) entsteht beim Eindunsten der o-Chinonlsg. nach Zusatz von überschüssigem Br. F. 191°. — *o-Dioxydiphenylsulfon*,  $C_6H_5(OH)_2SO_2C_6H_5$  B. o-Chinonlsg. wird tropfenweise einer Lsg. von Benzolsulfonsäure in Chlf. zugefügt, bis die Lsg. rötlich gefärbt bleibt. Der Verdampfungsrückstand wird mit Bzl. ausgezogen. Dicke, weiße Prismen (aus W.), F. 153° (konstant); ll. in A., Ä., Chlf., l. in heißem W. und Bzl., l. in Alkalien mit gelber Farbe. Giebt mit  $FeCl_3$  bläulich grüne Färbung, die durch Soda rot wird. Giebt mit Bleiacetat kein Pb-Salz. Enthält im Gegensatz zu dem von HINSBERG u. HIMMELSCHNEIDEN dargestellten o-Dioxydiphenylsulfon kein Krystallw. Letztere Verb. hat mit Krystallw. F. 117°, im Dampfes getrocknet F. 143–145°, nach dem Schmelzen an der Luft F. 164°. — *Dianilidochinonanil*,  $C_6H_5(C_6H_5NH)_2(C_6H_5N)O$ ; F. 203°.

Derivate des Tetrabrom-o-chinons. *Darst. des Tetrabrom-o-chinons*. Brenzkatechin wird in Eg. bromiert und das erhaltene Tetrabrombrenzkatechin durch rauch.  $HNO_3$  (D. 1,5) oxydiert. — *Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther*,  $C_{12}Br_6O_4$  B. Äquimol. Mengen Tetrabrom-o-chinon und Tetrabrombrenzkatechin werden in Eg.-Lsg. aus dem Wasserbade erwärmt. Zinnoberrote Prismen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht, unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. nur in warmem Nitrobenzol, das beim Erwärmen über 100° Zers. bewirkt. — *Hexabromdi-o-oxybrenzkatechinäther*,  $C_{12}Br_6(OH)_2O_2$  B. Durch Reduktion von Hexabrom-o-chinobrenzkatechin. Schokoladebraune Nadelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht unterhalb 300°, unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in warmem Nitrobenzol, unl. in wss. Alkalien. Wird durch rauchende  $HNO_3$  wieder in den o-Chinonäther verwandelt. *Ditribrom-m-oxyphenyldibrom-o-chinophenyläther*,  $[C_6Br_3(OH)_2]_2C_6Br_2O_2$  B. Äquimol. Mengen Tetrabrom-o-chinon und Tribromresorcin werden in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt. Citronengelbe Prismen (aus Bzl.); l. in Ä., wl. in kaltem A., Chlf., Bzl.; unl. in NaOH. — *Verbindung*  $C_{14}H_3Br_3O_6$  (?) oder  $C_{14}Br_3O_6$  (?) B. Durch wieder Eindampfen einer Lsg. von Tetrabrom-o-chinon in Eg. Perlmutterglänzende Plättchen (aus Eg.), F. 230°. Ll. in Bzl., Ä., Chlf., wl. in Eg. Ist außerordentlich beständig gegen die verschiedenartigsten Agenzien. — Essigester wandelt das Tetrabrom-o-chinon teilweise in Tetrabrombrenzkatechin um und veranlaßt so die B. von Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther. Chloral wirkt auch bei 100° nicht auf Tetrabrom-o-chinon ein. (Wird fortgesetzt). (Amer. Chem. J. 26. 10–46. 19/7. 1901. [9./5. 1900.\*] Chem. Lab. of Haward College.)

ALEXANDER.

A. E. Tschitschibabin, *Über die Darstellung einfacher und gemischter Säureanhydride*. Vf. bestätigt die negativen Resultate, welche DENNSTÄDTER u. ZIMMERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 75) beim Vers., Pyridinketone aus Säurechloriden und Pyridin darzustellen, erhielten. Bei dieser Rk. entstehen bekanntlich Säureanhydride, aber, wie Vf. nachweist, nur auf Kosten schon vorhandener oder durch W. vorgebildeter freier S. Die Rk. verläuft daher, im Gegensatz zu WEDEKIND (C. 1900. I. 561), als:



Die Rk. geht glatt bei *Benzoësäureanhydrid* und *Essigsäureanhydrid*. Ein *gemischtes Essigsäure-Benzoësäureanhydrid* entsteht gleichfalls, doch zers. es sich langsam. Benzoylchlorid u. Palmitinsäure, bezw. p-Brombenzoësäure geben in Ggw. von Pyridin nur ein Anhydridgemisch, welches sich durch Lösungsmittel in die Komponenten trennen läßt.

Die Angaben des Patentes von KNOLL & Co. (C. 1901. I. 347) treffen daher nicht immer zu. Auch die im Patent erwähnte B. von Vereinigungsprodd. aus Säurechloriden und Pyridin findet bei Anwendung reiner Prodd. beim Benzoylchlorid

nicht statt. Acetylchlorid reagiert allerdings unter B. von Essigsäure und deren Anhydrid. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 404—10. 14/7. [28/3.] Moskau. Landw. Inst.) DAUGE.

**N. Kurssanow, Über Propylhexamethylen.** Als Ergänzung zu Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31. 161 giebt Vf. Einzelheiten der Darstellung von *Propylhexamethylen*,  $C_8H_{11} \cdot C_3H_7$ , aus  $Zn \cdot C_3H_7 \cdot J$  und Chlorhexamethylen,  $C_6H_{11}Cl$ , und folgende Konstanten:  $Kp_{730}$ . 155—156°,  $D_0$ . 0,7996,  $D^{20}$ . 0,7865, DD. nach V. MEYER 4,54. Nitrierungsgemisch und rauch.  $HNO_3$  sind bei 0° ohne Wirkung. In  $HNO_3$ , D. 1,53, löst sich der KW-stoff langsam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2035—36. 6/7; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 410—12. 14/7. Moskau. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

**Oswald Schreiner, Notiz über Phellandrennitrit und phellandrenhaltige Öle.** Gelegentlich einer Unters. der Sesquiterpene des Ingwer- u. Pimentöles beobachtete Vf., daß die aus diesen Ölen gewonnenen Nitrosite ein verschiedenes Verhalten unter einander zeigen, was ihn zu einem Studium des *Phellandrennitrosits*, dargestellt aus Eucalyptusöl, D. 0,8692,  $[\alpha]_D = -53,35^\circ$ , veranlaßte. Aus dem rohen Phellandrennitrosit,  $[\alpha]_D = +28,5^\circ$ , erhielt Vf. durch fraktionierte Krystallisation aus h. Äthylacetat (Behandlung der Mutterlauge nach BERTRAM u. WALBAUM, Arch. d. Pharm. 231. 298; C. 93. II. 84) und zum Schluß durch Umkrystallisieren aus k. Methylalkohol zwei Nitrosite, das eine vom F. 120—121°,  $[\alpha]_D = +123,5^\circ$  (in Chlf.), gut ausgebildete Einzelnadeln, das andere vom F. 105—106°,  $[\alpha]_D = -36^\circ$  (in Chlf.), strahlige Krystallmasse. — Der F. des Phellandrennitrosits wird von anderen Autoren zwischen 94 und 105° liegend angegeben. Ist das gewöhnliche Phellandrennitrosit thatsächlich ein Gemisch von zwei isomeren Phellandrennitrositen oder von Nitrositen zweier verschiedener Terpene, so würden sich dadurch die von verschiedenen Autoren gefundenen niedrigen FF. leicht erklären lassen. — Die Angaben über die Ggw. von Phellandren in 38 äth. Ölen ist unzuverlässig, da meistens nur die B. eines Nitrosits als Beweis für die Ggw. dieses Terpens dient. Das Nitrosit des Ingweröls liefs sich durch Fraktionieren aus h. Methylalkohol oder h. Äthylacetat in *Zingibrennitrosit*, F. 97—98°, Phellandrennitrit, F. 120—121°, und in ein Nitrosit, F. 105°, der niedrig sd. Fraktion des Ingweröls trennen. Ob diese letzte Verb. mit dem zweiten Nitrosit des rohen Phellandrennitrosits identisch ist, konnte Vf. aus Mangel an Material nicht entscheiden, keineswegs aber ist sie mit dem gewöhnlichen Phellandrennitrosit identisch. (Pharm. Arch. 4. 90—95. Mai. Univ. Wisconsin.) DÜSTERBEHN.

**J. Bishop Tingle, Campheroxalsäurederivate.** VI. Die Arbeit bringt im wesentlichen eine Zusammenfassung der vom Vf. bisher in verschiedenen Journalen veröffentlichten Unters. über Campheroxalsäure, ihre Derivate und Kondensationsprodd. mit Aminen, über welche schon früher referiert worden ist (vgl. J. Chem. Soc. London 1890. 652; Amer. Chem. J. 19. 393; 20. 318; 21. 238; 23. 214; C. 90. II. 242. 444; 97. II. 122; 98. I. 1112; 99. I. 984; 1900. I. 905). Neu studiert wurde die Einw. von  $NH_3$  und einigen aliphatischen Aminen auf Campheroxalsäure und ihren Äthylester. Erhitzt man Campheroxalsäure (1 Mol.) mit  $NH_4Cl$  (3 Mol.), KOH (4 Mol.) und A. (50 ccm) in verschlossener Flasche auf 100° 4 Stunden lang, so entsteht *Camphoformenamin-carbonsäure*,  $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} C : C \cdot COOH \\ | \\ CONH_2 \end{array} \right.$ , farblose Platten, F. 178°

unter Gasentw., ll. in Bzl., Aceton, unl. in Lg. Löst sich in Sodalsg. nur beim Erhitzen. Mit  $FeCl_3$  und A. entsteht keine Färbung. Beim Erhitzen auf 170—180° wurde nicht Camphoformenamin erhalten. Mit absol. alkoh.  $NH_3$  liefert Campheroxalsäure nur Ammoniumcampheroxalat vom F. 212° unter Gasentw. Das Salz schm. bei sehr langsamem Erhitzen schon bei ca. 100°.

Campheroxalsäureäthylester liefert mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{KOH}$  beim Erhitzen auf  $100^\circ$  in alkoh. Lsg. *Camphoformenamincarbonsäureamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$   $\left\langle \begin{array}{l} \text{C} : \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \text{CO} \text{ NH}_2 \end{array} \right.$ , Nadeln,

F. 227—228°, wl. in Chlf., A., Bzl., ll. in Xylol. Giebt mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung. Beim Kochen mit wss.  $\text{NaOH}$ -Lsg. wird Campheroxalsäure regeneriert. Chloroplatinat hexagonale, orangefarbene Platten. Sättigt man eine konz. gut gekühlte Lsg. des Campheroxalsäureäthylesters mit  $\text{NH}_3$ -Gas, so entsteht eine additive *Verbindung*,

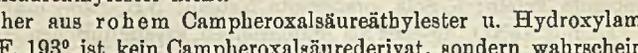
$\text{C}_8\text{H}_{14}$   $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{COH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \text{ NH}_2 \end{array} \right.$ , welche beim Trocknen allmählich in ihre Konstituenten zerfällt. Beim Erhitzen mit alkoh.  $\text{NH}_3$  im Einchlußrohr entsteht Camphoformenamincarbonsäureamid. Mit Hydroxylamin reagiert der Äthylester bei  $100^\circ$  nicht, wohl aber in der Kälte unter B. einer in Nadeln krystallisierenden farblosen *Verbindung* vom F. 120—121°, ll. in wss.  $\text{NaOH}$ -Lsg., l. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg., beim Erhitzen auch in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , unl. in W. Die Konstitution ist nicht bekannt.

Erhitzt man Campheroxalsäureäthylester (1 Mol.) mit Methylaminchlorhydrat (3 Mol.) und  $\text{KOH}$  (fast 3 Mol.) in alkoh. Lsg. auf  $100^\circ$  im verschlossenen Rohr, so entsteht *Methylcamphoformenamincarbonsäuremethylamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$   $\left\langle \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \text{ NH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$ , weiße Nadeln, F. 130°, l. in Bzl. Mit Äthylamin entsteht analog *Äthylcamphoformenamincarbonsäureäthylamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$   $\left\langle \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \text{ NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ , Nadeln aus Bzl., F. 148°, ll. in Bzl., unl. in Lg. Giebt mit A. und  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung. Beide Verb. sind nicht beständig. Mit Silberoxyd und Methyljodid auf  $100^\circ$  erhitzt, liefert Campheroxalsäureäthylester *Methylcampheroxalsäureäthylester*, ein Öl, aus dem man leicht die entsprechende *Säure*  $\text{C}_8\text{H}_{14}$   $\left\langle \begin{array}{l} \text{C} : \text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \end{array} \right.$  erhält, hexagonale Prismen und Platten aus Lg., F. 95—96°. Giebt mit A. und  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung, geht an der Luft langsam in Campheroxalsäure über. Mit Aceton und mit Campher reagiert der Campheroxalsäureäthylester nicht.

Die früher aus rohem Campheroxalsäureäthylester u. Hydroxylamin erhaltene Verb. vom F. 193° ist kein Campheroxalsäurederivat, sondern wahrscheinlich *Oxalendiamidoxim*,  $\text{OH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{N} \cdot \text{OH}$ , entstanden aus als Verunreinigung vorhandenem Äthylloxalat. Aus Anilin u. dem Äthylester entsteht nicht, wie früher angegeben, Oxanilid; der Irrtum ist auf Anwendung unreinen Materials zurückzuführen. Das aus dem Ester mit Phenylhydrazin erhaltene *Phenylhydraxid* (Amer. Chem. J. 19. 393; C. 97. II. 122) schm. nicht, wie zuerst angegeben, bei 187—188°, sondern bei 212°.

Vf. fand, daß Brenztraubensäureäthylester sich mit Campher unter dem Einfluss von Na kondensiert unter Bildung einer Verb., welche mit  $\text{FeCl}_3$  und A. dunkelrote Färbung giebt und näher untersucht werden soll. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 363—91. 26/7. 1901. [10/11. 1900.] Chicago. Ill. LEWIS' Institute.) FAHRENHORST.

Paul Cohn, *Über neue Diphenylaminderivate*. Primäre, aromatische Amine und deren Substitutionsprodd. geben mit o- und p-Nitrochlorbenzolen leicht Diphenyl-derivate nach dem Schema:



Vf. hat die nach DRP. 106510 (KALLE & Co. in Biebrich) dargestellte *Dinitrochlorbenzoësäure*, F. 199—200°, zur Darst. neuer Diphenylaminderivate benutzt. Diese S. macht Essigsäure aus ihren Salzen frei und giebt gut krystallisierende Alkalisalze. Durch überschüssiges Alkali, bezw.  $\text{NH}_3$ , wird das Chloratom leicht gegen Hydroxyl,

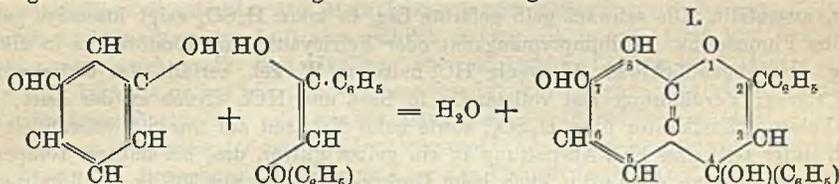
bezw. die Amidgruppe ausgetauscht. Durch längeres Kochen mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  wird 3,5-Dinitro-2-aminobenzoësäure (F. 265°) (SALKOWSKI, LIEBIG's Ann. 173. 45) gebildet, beim Kochen mit 2 Mol.  $\text{NaOH}$  entsteht 3,5-Dinitrosalicylsäure (F. 173°) (HÜBNER, LIEBIG's Ann. 195. 45). Die Konstitution der S. ist demnach  $(\text{NO}_2)_2^3,5\text{C}_6\text{H}^6$ . *Dinitrochlorbenzoësäureäthylester*, F. 54° (aus Lg.).

Kondensationsprodukte. *o-p-Dinitrodiphenylaminocarbonsäure*,  $\text{COOH}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{—NH—C}_6\text{H}_5$ . B. 6,1 g Dinitrochlorbenzoësäure und 2,3 g Anilin werden mit 7 g Natriumacetat in wss.-alkoh. Lsg. 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Gelbe Nadelchen (aus verd. A.). F. 214°. L. in heissem A. und Eg.; wl. in W., Ä., Chlf.; unl. in  $\text{CS}_2$  und Lg. Das Na-Salz bildet dunkelgelbe, verfilzte Nadelchen, l. in W. K-Salz, rote Nadelchen, wl. in kaltem W. Ca-Salz, orangegelbe Täfelchen. Ba-Salz, gelbe Tafeln.  $\text{NH}_4$ -Salz, rote, monokline (v. LANG) Prismen. Ag-Salz, gelber Nd. *Acetylderivat*. Gelbe Nadelchen, F. 209—210°, wl. in W., ll. in A. *Benzoylderivat*. Mkr. Nadelchen, F. 120—121°. Wird das Kondensationsprod. mit der zehnfachen

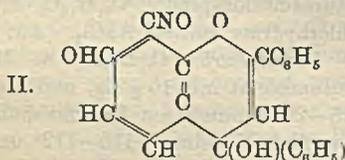
Menge konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, so entsteht *Dinitroakridon*,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_7 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , glänzende, kleine Schuppen (aus Pyridin), die bei 300° noch nicht schmelzen, ll. in Pyridin, wl. in siedendem Eg. u. A.; unl. in Ä.,  $\text{CS}_2$ , Lg. — *o-p-Dinitro-p-oxydiphenylaminocarbonsäure*,  $\text{COOH}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{—NH—C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ , 12,3 g Chlordinitrobenzoësäure, 5,2 g Amidophenol, 7 g Natriumacetat werden in wss., alkoh. Lösung  $\frac{3}{4}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht. Glänzende, dunkelrote Nadeln (aus W.). F. 103°, ll. in A., Ä., Eg.; l. in viel heissem W.; unl. in  $\text{CS}_2$ . Na-Salz, mkr., rote Nadeln, ll. in W. K-Salz, rote Nadeln, ll. in W.  $\text{NH}_4$ -Salz, rote, sechsseitige Täfelchen. Ba-Salz, rote Nadeln, zerfließlich.  $\text{NH}_4$ -Salz, giebt in wss. Lsg. mit  $\text{AgNO}_3$  Silber Spiegel. *Acetylderivat*, rote Nadeln (aus W.). F. 97—99°. *Benzoylderivat*, rosagelbe Nadelchen (aus W.). F. 123°. — *o-p-Dinitrophenyl- $\alpha$ -naphthylaminocarbonsäure*,  $\text{COOH} \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . B. 6,1 g Dinitrochlorbenzoësäure, 3,5 g  $\alpha$ -Naphthylamin, 7 g Natriumacetat werden in wss.-alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt, so lange Geruch nach  $\alpha$ -Naphthylamin wahrnehmbar ist. Rote, glänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 150—151°, ll. in A. u. Eg.; wl. in W., Ä., Chlf.; unl. in  $\text{CS}_2$ , Bzl., Lg. Na-Salz, orangefarbene Tafeln; K-Salz, orangefarbene Nadeln;  $\text{NH}_4$ -Salz, mkr. Nadelchen, giebt in wss. Lsg. mit  $\text{AgNO}_3$  Ag-Salz als orangefarbenes, krystallinisches Nd. Ca-Salz, dunkelbraunviolette Nadelchen, wl. in W.; Ba-Salz, dunkelbraunviolette Nadelchen, wl. in W. Das Prod. giebt sowohl eine Acetyl- als auch eine Benzoylverbindung. — *o-p-Dinitrophenyl- $\beta$ -naphthylaminocarbonsäure*,  $\text{COOH} \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . B. 6,1 g Dinitrochlorbenzoësäure, 3,5 g  $\beta$ -Naphthylamin, 7 g Natriumacetat werden in wss.-alkoh. Lsg.  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Mkr., orangefarbene Nadeln (aus verd. A.), F. 238—239°, ll. in A. und Eg., wl. in W., Ä., Chlf., unl. in Lg. Na-, K-,  $\text{NH}_4$ -Salze, orangefarbene Tafeln; Ag-Salz gelber, krystallinischer Nd., der sich beim Kochen rötet; Ba- und Ca-Salze, dunkelrote Nadelchen. Acetylverb., ll. in A., unl. in W.; Benzoylverb., orangegelbe Nadelchen, F. oberhalb 300°. Bei der Behandlung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht analog wie beim Anilinkondensationsprod. ein *Dinitronaphtakridin*. — *o-p-Dinitrodiphenylaminocarbonsäure*,  $(\text{COOH})(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})$ . B. 6,1 g Dinitrochlorbenzoësäure, 3,7 g Anthranilsäure, 10,2 g Natriumacetat werden in wss. Lsg. eine Stunde lang gekocht. Gelbbraune Nadeln (aus verd. A.), beginnt im Kapillarrohr bei 135° zu sintern, bei 153° zu schmelzen u. ist bei 159° völlig geschmolzen, ll. in A., Eg. und h. W.; wl. in k. W., Bzl., Chlf.,  $\text{CS}_2$ ; unl. in Lg. Alkalisalze, ll. in W. und krystallisieren schlecht; Ca- und Ba-Salze, wl. in Wasser. Acetylprod., gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 254—255°. (Monatshefte f. Chemie 22. 385—97. 28/6. [21/3.\*] Lab. d. technolog. Gewerbemuseums Wien.)

ALEXANDER.

Carl Bülow u. Walther von Sicherer, *Über Derivate des [1,4-Benzopyranols], der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen.* III. Aus den bisher mitgeteilten diesbezüglichen Unters. (vergl. BÜLOW u. WAGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1189. 1782; C. 1901. I. 1326; II. 309) folgern Vff., dafs, wo immer ein 1,3-Diketone mit geeigneten Phenolen kondensiert wird, der Zusammenschluss — wenn möglich — in der Weise erfolgt, dafs das Kohlenstoffatom 4 mit dem ihm benachbarten aliphatischen durch doppelte Bindung verkettet ist. Vff. suchten nun festzustellen, ob die Anhydridbildung auch dann eintritt, wenn ein zur Wasserabspaltung geeigneter aliphatischer Rest *nicht* vorhanden ist. Zu diesem Zweck kondensierten sie das Dibenzoylmethan in essigsaurer Lsg. mit 1,3-Dioxybenzol unter Einw. gasförmiger HCl. Dabei entstand gemäß der Gleichung:



das 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol], d. h. ein von den früher auf analoge Weise erhaltenen Verbb. verschiedener Körper, dadurch charakterisiert, dafs in ihm die Hydroxylgruppe des Pyranolkernes intakt vorhanden ist. Dieses Hydroxyl am Kohlenstoffatom 4 des neuen Pyranolderivats ähnelt weit mehr dem carbinolischen, als dem phenolischen Hydroxyl. So löst es sich bei Behandlung des 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols] mit HCl unter Druck durch Chlor ersetzen, ferner nimmt der Pyranolkomplex ohne jede Schwierigkeit schon nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode zwei Acetyl-, bezw. Benzoylreste auf, von denen einer sich wiederum besonders leicht abspalten läßt. — Ebenso wie die von BÜLOW und WAGNER (l. c.) beschriebenen Benzopyranolderivate bildet auch der neue Körper mit starken SS. mehr oder weniger beständige salzartige Verbb., die bei Behandlung mit viel W. in ihre Komponenten zerfallen; ihre Substitutionsprodd. zeigen kein solches Verhalten gegen SS. oder nur in sehr geringem Mafse. Analoge Eigenschaften zeigen auch die Säureadditionsprodd. der Pflanzenfarbstoffe der Flavongruppe, sowie die entsprechenden Verbb. des *Hämateins* und *Brasileins*. Bei Einw. 15–20%iger KOH auf das 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol] entstehen fast quantitativ *Acetophenon* und *Benzoesorcin* neben geringen Mengen von Benzoesäure. Mit Brom liefert das neue Pyranol ein *Dibromid*, das die Bromatome wahrscheinlich zwischen C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> enthält, und das, ebenso wie das durch Reduktion gewonnene 2,4-Diphenyl-7-oxybenzopyran, zum Unterschied von den anderen neu dargestellten Verbb., in konz. schwefelsaurer Lsg. nicht fluoresziert. Bei Einw. von NaNO<sub>2</sub> auf die eisessigsaurer Lsg. des



2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]-chlorhydrats entsteht eine *Nitrosoverbindung*, der, da die p-Stellung zum Hydroxyl nicht frei ist u. von den o-Kohlenstoffatomen 6 u. 8, das erstere als ein  $\beta$ -Atom ausscheidet, die nebenstehende Formel II. zukommt. — Die Unters. werden von BÜLOW und Mitarbeitern nach verschiedenen Richtungen hin, insbesondere auch behufs Synthese von *Hämatoxylin* und *Brasilin*, fortgesetzt, und bittet daher BÜLOW, ihm dieses Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Experimenteller Teil. Das *Dibenzoylmethan* erhielten Vff. aus *Acetophenon* und *Benzoessäureäthylester* durch Kondensation mit alkoh. Kali (vergl. W. BEYME, Inaug.-Dissert.: *Über Methyl-dibenzoylmethan*, Leipzig) in einer Ausbeute von 75%,

während sie nach der Vorschrift von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 966) selten mehr als 50% des angewandten Ketons gewannen. — Kondensationsprodukt aus Resorcin u. Dibenzoylmethan, das *2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]-chlorhydrat*,  $C_{21}H_{16}O_3 \cdot HCl + 2H_2O$ . B. In eine abgekühlte Lsg. von 6 g Resorcin und 12 g Dibenzoylmethan in 50 ccm Eg. leitet man unter guter Kühlung trockenes HCl-Gas, saugt nach 2–4 Stunden die event. erst beim Reiben mit dem Glasstabe sich abscheidende Krystallmasse ab und wäscht mit wenig, HCl-haltigem, A.-Ä.-Gemisch, zuletzt mit Ä. Aus Eg. oder besser aus HCl-haltigem 50%ig. A. gelborange bis orange gefärbte, ziemlich grobe derbere Nadeln, über 200° sich dunkler färbend ohne bestimmten F., l. in h. A. und Chlf., sl. in HCl-haltigem W., wl. in Eg., unl. in Ä. und Lg. Wird aus seiner tief braunrot gefärbten Lsg. in verd. Laugen durch  $CO_2$  ausgefällt. Die schwach gelb gefärbte Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  zeigt intensive gelbgrüne Fluoreszenz. Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium zerstören es in alkal. Lsg. fast augenblicklich. In wenig HCl-haltigem W. gel., zerfällt das Chlorhydrat bei starker Verdünnung fast vollständig in Base und HCl. Auch an der Luft, im evakuierten Exsikkator über  $H_2SO_4$ , sowie beim Erhitzen auf nur 80° verwandelt es sich unter teilweiser HCl-Abspaltung in ein gelbes Pulver, das, bei höherer Temperatur getrocknet, an der Luft u. auch beim Umkrystallisieren aus 99%ig. HCl-haltigem Eg. unter Aufnahme von 2 Mol. W. das Chlorhydrat zurückbildet. Die *freie Farbstoffbase* selbst  $C_{21}H_{16}O_3$  (Formel I.) erhält man aus der sauren Lsg. des Chlorhydrats mittels überschüssigem Natriumacetat zunächst amorph, dann nach mehrtägigem Stehen in Form feiner, rubinroter Nadelchen, im Kapillarröhrchen bei 250–260° sich zers., swl. in W., zll. in organischen Solvenzien, aufer in Lg. — Spaltung des Chlorhydrats mittels 10%iger KOH ergab *Acetophenon*, identifiziert durch sein *p-Nitrophenylhydraxonderivat*,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , F. 184–184,5°, *Benzoresorcin*,  $C_{13}H_{10}O_3$ , F. 144°, charakterisiert durch sein *Dibenzoylderivat*, und geringe Mengen von wahrscheinlich durch Spaltung des Benzoresorcins entstandener *Benzoesäure*. Schwefelsäureadditionsprod.,  $C_{21}H_{16}O_3 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ . B. Aus der alkoh. Lsg. des entsprechenden Chlorhydrats mittels alkoh.  $H_2SO_4$ . Aus, eine Spur  $H_2SO_4$  enthaltendem A. orangefarbene lange dünne, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die mit viel W., langsamer als das Chlorhydrat, in ihre Komponenten zerfallen, im Exsikkator ebenfalls ein gelbes Pulver liefern, das, auf 90° erhitzt, völlig sein Krystallw. verliert. Pikrinsäureadditionsprod.,  $C_{21}H_{16}O_3 \cdot C_6H_3O_2N_3$ . B. Aus der wss. HCl-haltigen Lsg. des Chlorhydrats mittels der äquivalenten Menge Pikrinsäure (1 : 30) in der Siedehitze. Aus angesäuertem A. gelbe Nadelchen, unl. in W. und Ä., im Kapillarrohr bei 200° sich schwärzend und bei etwa 260° sich zers. — Platinchlorwasserstoffsäureadditionsprod.,  $(C_{21}H_{16}O_3)_2H_2PtCl_6$ . B. Auf vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge  $PtCl_4$  zu der angesäuerten, wss., sd. Lsg. des Chlorhydrats. Citronengelbe, spiefsige Nadeln, unl. in k. W. und Ä., wl. in A. und Chlf., von 200° an, plötzlich aber bei 235° sich unter Aufschäumen zers. Goldchlorwasserstoffsäureadditionsprod.,  $C_{21}H_{16}O_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . B. Aus der sd. salzsauren Lsg. des Chlorhydrats mittels  $AuCl_3$ . Aus A. rote, viereckige Täfelchen, F. 236° unter Zers. — *Diacetylverb.*,  $C_{25}H_{20}O_5$ . B. Man kocht 5 g des Chlorhydrats und 5 g geschm. Natriumacetat mit 10 g Eg. und etwas mehr als der berechneten Menge Acetanhydrid 15–20 Minuten am Rückflusskühler und versetzt vorsichtig mit W. Feine rote, stark verfilzte Nadeln, F. 110–112° unter Zers., l. in A. und Eg., unl. in W. und Laugen; die gelb gefärbte Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  zeigt grüne Fluoreszenz. — *Monoacetylverb.*,  $C_{21}H_{16}O_3 \cdot COCH_3$ . B. Aus der Diacetylverb. bei schnellem Erhitzen mit verd.  $H_2SO_4$  bis zum eben beginnenden Sieden. Aus verd. A. feine rote, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, F. 119°, ll. in Laugen; die schwach gelb gefärbte Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresziert grün. Giebt bei Behandlung mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. das entsprechende *Acetylbenzoylderivat*, kleine derbere Nadeln aus A., unl. in Alkali. — *Dibenzoylderivat*,  $C_{35}H_{24}O_5$ . B. Man

versetzt eine Lsg. von 2 g des Chlorhydrats in einer 3 Atomgew. Natrium entsprechenden 5%ig. methylalkoh. NaOH unter Kühlung und Durchschütteln tropfenweise mit etwas mehr als 2 Mol. Benzoylchlorid, giebt W. bis zur eben auftretenden Trübung hinzu und filtriert. Ziemlich große, tief rubinrote, prismatische Krystalle, die im auffallenden Licht einen goldiggrün glänzenden Schimmer zeigen, und von 110° an sich zers.; unl. in W. und Alkalien, zll. in sd. A., Eg. und Aceton; die gelbliche Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fluoresziert grün. — *Dimethyläther*, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. B. Man erhitzt eine Lsg. von 1,5 g des Chlorhydrats in 5,4 g 5% metallisches Natrium enthaltendem Methylalkohol mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) Jodmethyl etwa 2 Stunden am Rückflusskühler, filtriert heiß, saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab, die man mehrmals mit W. u. dann mit einem Gemisch von Methylalkohol u. einer wss. Lsg. von schwefeliger S. wäscht. Aus Methylalkohol rein weiß glänzende Nadeln, F. 104°, die am Licht und an der Luft sich gelblich färben; sl. in CS<sub>2</sub>, Chlf. und Bzl., wl. in A. und Ä., unl. in W. und Alkalien. Die fast farblose Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigt eine sehr lebhaft gelbgrüne, „phosphoreszierende“ Fluoreszenz; ähnlich fluoresziert die eisessigsäure, aber nur schwach die alkoh. Lsg. — *Dibromderivat*, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>·Br<sub>2</sub>. (*2,3-Dibrom-2,4-diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]* (?) B. Bei langsamem Durchleiten von trockenem Bromdampf durch eine Lsg. des Chlorhydrats in Eg. Aus Eg. Prismen, aus einem Gemisch gleicher Volume A. + Eg. kleine, braunrote Spießse, bei auffallendem Lichte von grünlichem Metallglanz, über 240° sich zers., ll. in verd. Alkali mit braunroter Farbe, unl. in Ä., wl. in Eg., ll. in sd. A. Liefert beim Kochen in Eg. mit Zinkstaub bis zum Farbloswerden ein amorphes, schwach fleischfarbendes, bromfreies *Reduktionsprod.* — *Nitrosoderivat*, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>·NO. Aus der Eg.-Lsg. des Chlorhydrats durch vorsichtiges Hinzufügen von einer 1 Mol. NaNO<sub>2</sub> entsprechenden Menge einer 20%ig. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. nach längerem Stehen in Eis oder auf Zusatz von W. Aus 50%ig. A. scharlachrote Nadelchen, bei 135° erweichend, bei 158° geschm., fast unl. in W., ll. in A. und Eg., l. in verd. Alkalien mit rotgelber Farbe und daraus durch CO<sub>2</sub> wieder fällbar. Die gelbe, schwefelsäure Lsg. fluoresziert schwach grünlich. Zeigt die LIEBERMANN'sche Nitrosork.

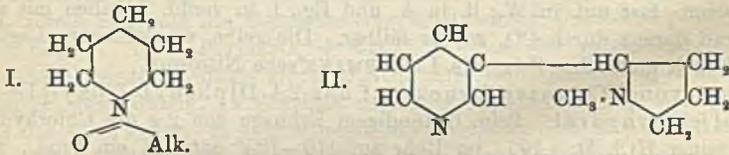
Einw. von HCl unter Druck auf das 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]chlorhydrat. Beim 6-stündigem Erhitzen von 2 g des Chlorhydrats mit 25 ccm reiner HCl, D. 1,195, im Rohr auf 110—120° entsteht ein Prod., aus salzsäurehaltigem A. ockergelbe, stark glänzende Spießse, bei 120° sich orangerot färbend und bei 140—170° geschmolzen, beim Aufbewahren unter HCl-Abspaltung sich zers., das Vf. auf Grund seiner Eigenschaften, z. B. der Leichtlöslichkeit in verd. Alkalien, als eine Verb. der Formel C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl·HCl, d. h. als eine *Chlorwasserstoffsäureester-Salzsäureaddition* ansieht, die das Chlor an Stelle der alkoh. Hydroxylgruppe im Pyranolring enthält. — Reduktion des 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols]. Eine Lsg. von 2 g des Chlorhydrats in 90%ig. Essigsäure kocht man nach Zusatz von Zinkstaub so lange, bis die fast wasserhell gewordene Lsg. sich auch beim Stehen an der Luft nicht mehr färbt. Hört man früher auf, so verhält sich die Fl. wie eine Küpe, d. h. unter Aufnahme von Luftsauerstoff nimmt die Fl., langsam von oben nach unten fortschreitend, wieder die ursprüngliche Farbe an. Die neue Verb. — Vf. zieht zum Vergleich die analogen Leukobasen der Triphenylmethanfarbstoffe heran — enthält anscheinend ein Wasserstoffatom, an Stelle der carbinolischen OH-Gruppe der Farbstoffbase, doch liefs sich dieses Reduktionsprod. wegen seiner leichten Oxydierbarkeit nicht fassen. Läßt man aber noch ein bis zwei Stunden länger Zinkstaub auf die essigsäure Pyranolsg. wirken, so hört die Küpenbildung auf. Man filtriert und gießt vorsichtig in viel schwefelige S. enthaltendes k. W. Das so gewonnene *2,4-Diphenyl-7-oxybenzodihydropyran*, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, bildet ein weißes, amorphes, stark elektrisches Pulver, bei 142° sich intensiv rötend und von 150° an zusammensinternd, ll. in organischen Solvenzien und in verd. Alkalien, aus denen es durch CO<sub>2</sub> wieder

gefällt wird.  $\text{HgO}$  und  $\text{PbO}_2$  verwandeln unter geeigneten Bedingungen die Leukobase wieder in Farbstoff. Ihr *Monoacetylprod.*  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$  entsteht, a. aus dem eben beschriebenen Pyran (0,5 g) durch dreistündiges Kochen mit 10 ccm Acetanhydrid unter Zusatz einer kleinen Menge Zinkstaub und b. aus dem Chlorhydrat des Pyranols (2 g) in 20 ccm Eg. durch 6-stündiges Kochen mit 50 ccm Acetanhydrid und genügend Zinkstaub. Schwach gelb gefärbter, amorpher Nd., ll. in den meisten organischen Solvenzien, unl. in W. und verd. Alkalien, F. 112—115°; die gelbe konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. fluoresziert nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2368—85. 20/7. [28/6.] Tübingen. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

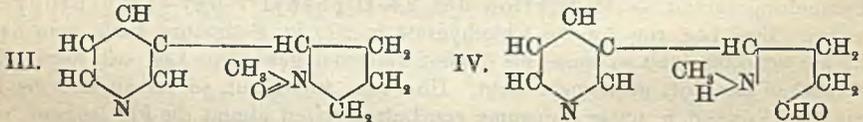
Arthur Marcuse und Richard Wolfenstein, *Zur Kenntnis des Wasserstoffsperoxyds.* Vermischt man 2,5 g *Lupetidin*,  $(\text{CH}_3)_3^{\alpha-\alpha'}\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ , mit 1,25 g 30%iger wss. Wasserstoffsperoxydlsg., so fällt die *Verbindung*  $2\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$  als dichter Krystallbrei nieder. Aus Ä. umkrystallisiert, schm. der Körper bei 69—70°; er ist ein Analogon des Ammoniumhyperoxyds,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , von MELIKOFF und PISSARJEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 446; C. 98. I. 233), welches allerdings nur unterhalb -20° beständig ist. — Das Wasserstoffsperoxyd tritt in dem *Lupetidin*-salz als zweibasische S. auf (vgl. WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 3311); dem entspricht auch die saure Rk., welche reine wss.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsgg. zeigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2430—32. 20/7. [9/7.] Chem. Lab. der Techn. Hochschule Berlin.)

STELZNER.

Martin Auerbach u. Richard Wolfenstein, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf tertiäre Basen.* (II. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2507; C. 99. II. 774.) Bei der Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf tertiäre alkylierte Piperidinbasen entstehen, wie bekannt, Alkylpiperidin-N-oxyde (I), während Pyridin von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht verändert wird. Das *Nikotin* (II.) sollte deshalb bei der Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  das



*Nikotinoxyd* (III.) liefern, falls sich tertiäre Pyrrolidinbasen den entsprechenden Piperidinen analog verhielten. Letzteres ist in der That der Fall: Das von PINNER u. WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 63; 25. 1428) aus *Nikotin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bereitete „*Ozynikotin*“,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , dem PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 460) die Formel des Aminoaldehyds IV.) zugesprochen hat, erwies sich durch



sein gesamtes Verhalten, seine leichte Reduktion mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  zu *Nikotin* und das Versagen aller Aldehydreaktionen als *Nikotinoxyd* (III.). — Im Gegensatz zu den tertiären Piperidin-, Anilin- und aliphatischen Basen reagieren  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Dimethylnaphthylamin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{Kp}_{13}$ . 139—140°, bezw. F. 46°,  $\text{Kp}_{30}$ . 160—162°), nicht mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter B. von N-Oxyden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2411—15. 20/7. [10/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.)

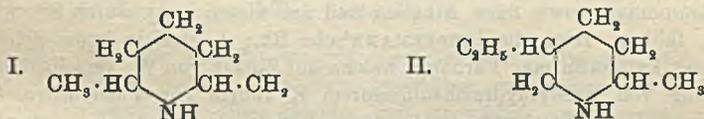
STELZNER.

W. Hohenemser und R. Wolfenstein, *Zur Stereochemie der Piperidinreihe.* (II. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2520; C. 99. II. 775). Das Drehungsvermögen der Piperidine wird durch den Eintritt von Alkylen verschiedenartig be-

einflusst je nach dem Ort, an welchem dieser Eintritt erfolgt. Tritt die Alkylgruppe an den Stickstoff, so steigt das molekulare Drehungsvermögen um so mehr, je größer der Alkylrest ist: *N-Methylconiin*,  $[M]_D = 114,67^\circ$ ; *N-Isoamylconiin*,  $[M]_D = 148,02^\circ$ . — Umgekehrt wird das Drehungsvermögen mit wachsender Größe des eintretenden Alkyls geringer, wenn dieses sich mit dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom verbindet:  *$\alpha$ -Methylpiperidin*,  $[M]_D = 36,5^\circ$ ;  *$\alpha$ -Propylpiperidin*  $[M]_D = 19,94^\circ$ . — Beim Vertauschen der am Stickstoff u.  $\alpha$ -Kohlenstoffatom haftenden Substituenten ändert sich demzufolge das Drehungsvermögen:  *$\alpha$ -Propyl-N-methylpiperidin*,  $[M]_D = 114,67^\circ$ ;  *$\alpha$ -Methyl-N-propylpiperidin*,  $[M]_D = 141,4^\circ$ . — Durch Überführung sekundärer Piperidine in tertiäre vergrößert sich das Drehungsvermögen sehr bedeutend: *Coniin*,  $[M]_D = 19,94^\circ$ ; *N-Methylconiin*,  $[M]_D = 114,67^\circ$ . — Diese Verhältnisse wurden analog wie l. c. beim  $\alpha$ -Pipekolin, jetzt beim *Coniin* ( *$\alpha$ -Propylpiperidin*),  $C_8H_{10}N \cdot C_3H_7$ , näher untersucht. Die Base wurde aus dem käuflichen, etwas Conicein enthaltenden Präparat, durch wiederholte Überführung in das *d*-Tartrat rein gewonnen ( $[\alpha]_D = 15,7^\circ$ ). Die Einführung der Alkylreste geschah durch 14-stündiges Erhitzen des Coniins mit den Alkylbromiden und etwas festem Kali auf ca.  $170^\circ$ . — Die neuen N-Alkylconiine sind farblose, dem Coniin ähnlich riechende Fl. von stark basischem Charakter, deren *d*-Tartrate, im Gegensatz zum Coniin-*d*-tartrat, nicht krystallinisch zu erhalten waren. — *N-Äthylconiin*,  $C_{10}H_{21}N$ ,  $Kp_{755}$ , 187—188°;  $D^{21}$ , 0,8398;  $[\alpha]_D = 75,62^\circ$ ;  $[M]_D = 117,21^\circ$ . — Chlorhydrat, F.  $111^\circ$ . — Bromhydrat, F.  $163^\circ$ . — Pt-Doppelsalz, F. 110—111°. — Au-Salz, F. 85—86°. — *N-Propylconiin*,  $C_{11}H_{23}N$ ,  $Kp_{764.3}$ , 207—208°;  $D^{18}$ , 0,8423;  $[\alpha]_D = 76,21^\circ$ ;  $[M]_D = 128,80^\circ$ . — Chlorhydrat, F.  $144^\circ$ . — Bromhydrat, F.  $186^\circ$ . — Pt-Salz, F. 172—173°. — Au-Salz, F. 103—104°. — Pikrat, F.  $60^\circ$ . — *N-Isoamylconiin*,  $C_{13}H_{27}N$ ,  $Kp_{773.4}$ , 238—240°;  $D^{25.5}$ , 0,8352;  $[\alpha]_D = 75,14^\circ$ ;  $[M]_D = 148,02^\circ$ . — Das Chlorhydrat zerfließt an der Luft. — Bromhydrat, F.  $132,5^\circ$ . — Au-Salz, F. 97 bis  $98^\circ$ . — Pikrat, F.  $66,5^\circ$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2420—23. 20/7. [9/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.)

STELZNER.

Arthur Marcuse u. R. Wolfenstein, *Zur Stereochemie der Piperidinreihe*. (II. Mitteilung.) Wie die Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2525; C. 99. II. 776) gezeigt haben, ist die Isomerie des  $\alpha$ - $\alpha'$ -Lupetidins und -Isolupetidins (I.) stereochemischer Art (*cis*- u. *trans*-Form). Es wurde nun gefunden, daß die beiden Basen mit Benzolsulfochlorid und Benzoylchlorid verschieden leicht reagieren, während sie im Verhalten gegen Phenylcyanat und Phenylsenföf keine Unterschiede erkennen lassen. Beim *Copellidin* und *Isocopellidin* (II.) übt die *cis*- oder *trans*-Stellung der

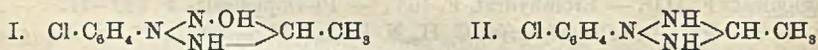


Alkyle auf die Rk.-Fähigkeit des N-Atoms keinen Einfluss aus. —  $\alpha$ - $\alpha'$ -Lupetidin reagierte bei Ggw. von Natronlauge oder Na-Acetat mit Benzolsulfochlorid überhaupt nicht, und auch bei Anwendung von Kalilauge bildeten sich nur sehr kleine Mengen der *Benzolsulfoverb.*  $C_{18}H_{19}O_2NS$ , vom F.  $50^\circ$ . — Isolupetidin gab dagegen bei Ggw. von Natronlauge innerhalb einiger Minuten, bei Ggw. von Kalilauge sofort eine *Benzolsulfoverb.* vom F.  $65^\circ$ . — Andererseits reagierte das Lupetidin mit Benzoylchlorid sehr rasch, die Isoverb. erst nach einigen Stunden; die *Benzoylverbindungen*  $C_{14}H_{19}ON$ , schm. bei  $111^\circ$ , bzw.  $84^\circ$ . — *Lupetidylphenylharnstoff*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Lupetidin u. Phenylcyanat in Bzl.; Krystalle; F.  $147^\circ$ ; zu  $0,86\%$  in W. von  $15^\circ$  l. — *Isolupetidylphenylharnstoff*,  $C_{14}H_{19}ON_2$ , Krystalle aus Bzl.; F.  $102^\circ$ ; in W. von  $15^\circ$  zu  $12,6\%$  l. — *Lupetidylphenylthioharnstoff*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus der Base u. Phenylsenföf in Lg.;  $83$ — $84^\circ$ . — Der *Isolupetidylphenyl-*

thioharnstoff,  $C_{14}H_{20}N_2S$ , schm. bei 112—113°. — Die *Benzolsulfoverb. des Copellidins*,  $(CH_2)(C_6H_5)C_6H_5N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , ist ein schweres Öl; das Derivat des *Isocopellidins*,  $C_{14}H_{21}O_2NS$ , schm. bei 65°. — Die *Benzoylverb.*,  $C_{15}H_{21}ON$ , beider Basen blieben ölig. — *Isocopellidylphenylharnstoff*,  $(CH_2)(C_6H_5)C_6H_5N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus Isocopellidin und Phenylcyanat in Bzl.; F. 232—233°. — *d-Copellidin* (Kp. 161°;  $[\alpha]_D = +34^{\circ}28'$ ) gab mit Phenylcyanat in Bzl. einen weißen Nd. vom F. 97—98°; als dieser *Copellidylphenylharnstoff*,  $C_{15}H_{22}ON_2$ , aus Bzl. umkrystallisiert wurde, lagerte er sich teilweise in das Derivat des Isocopellidins um. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2426—30. 20/7. [9/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

A. Eibner, *Berichtigung bezüglich o-Toluchinaldin*. Die Angaben PELTZER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3460; C. 1901. I. 109) über Eigenschaften und Analyse des *o-Toluchinaldinpikrats* sind unrichtig; das Salz krystallisiert aus Chlf.-A. in goldgelben Nadeln oder Prismen vom F. 180° und entspricht der Formel  $C_{17}H_{14}O_4N_3$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2450. 20/7. [8/7.]) STELZNER.

Hugo Voswinckel, *Über Derivate des Triaxans* (III. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2481. [2770]; 33. 2794; C. 99. II. 766. [914]; 1900. II. 1123). Das *p-Chlorphenylmethyloxycklomethylentriaxan* (I.) wird von  $SnCl_2 + HCl$  in A. zum *p-Chlorphenylmethylecklomethylentriaxan* (II.) reduziert. Die freie Base ist ein leicht



zers. Öl; ihr Chlorhydrat,  $C_8H_{10}N_3Cl \cdot HCl$ , scheidet sich aus wenig A. + Aceton auf Zusatz von Ä. in Prismen ab, welche bei 100° 1 Mol. A. verlieren und bei 197° schm. — Von Schwefelammonium wird die Verb. I. zu *p-Chlorphenylhydrazin*,  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ , reduziert. — Verss., das hypothetische Phenyltriazan,  $NH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$ , durch Reduktion von *Nitrosophenylhydrazin*,  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ , zu gewinnen, schlugen fehl; teils trat unter N-Entw. Zers. ein, teils wurde Anilin oder Phenylhydrazin erhalten; die Anwendung von K-Sulfit, bezw. Sulfitlauge ergab *Phenylhydrazinsulfosäure*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2H$ . — Auch mit in der  $NH_2$ -Gruppe acylierten Nitrosophenylhydrazinen (vgl. WOHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2759; C. 1900. II. 960) waren bisher keine Erfolge zu erzielen. — *Benzoylphenylnitrosohydrazin*,  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , durch Nitrosieren von in A. suspendiertem Benzoylphenylhydrazin erhalten; Nadelchen aus A. + W.; F. 110°; zers. sich in offenen Gefäßen erst nach einigen Wochen, in geschlossenen Gefäßen dagegen sehr schnell; l. in wss. Ammoniak, sowie fixen Alkalien und aus diesen Lagg. durch SS. wieder unverändert fällbar; zeigt die LIEBERMANN'sche Rk.; l. sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv karmoisinroter Färbung, welche auf Zusatz von W. verschwindet. — Die Nitrosierung von phenylhydrazinsulfosaurem K führte zur *Phenylnitrosohydrazinsulfosäure*,  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot SO_3H$ , deren K-Salz,  $C_6H_5O_4N_2SK$ , sich nicht ohne Zers. umkrystallisieren liefs und bei 250° verkohlte, ohne zu schmelzen; gab mit Phenol + Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung, welche auf Zusatz von W. schwand; die Sulfogruppe ist sehr leicht, schon durch Kochen mit W., abspaltbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2349—54. 20/7. [9/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

## Physiologische Chemie.

Lucien Geschwind, *Zuckerführende Pflanzen*. VI. stellt in ausführlicher Abhandlung die bisherigen Kenntnisse über die zuckerführenden Pflanzen zusammen, die sich in solche ohne industrielle Verwendung (Mohrrüben, Melonen, Gurken, Kürbis,

Aloë etc.), mit beschränkter Verwendung (Palmenarten, Zuckermais, Moorhirse, Zuckerahorn) und in solche mit Großindustrie trennen lassen (Zuckerrohr u. -rüben), und behandelt bei der 2., und besonders ausführlich bei der 3. Gruppe, Gewinnung des Zuckers, Zus. des Zuckersaftes, die Bestandteile der einzelnen Pflanzen, Einfluss der Düngung, Fortpflanzung und Samengewinnung, die Verteilung des Zuckers in den Pflanzenteilen und speziell bei den Rüben die bisherigen Hypothesen über B. u. Ablagerung des Zuckers in den Pflanzen. (Ann. agronomiques 26. 383; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 550—60. 26/7. Ref. WRAMPPELMEYER.) MACH.

L. van Itallie, *Untersuchungen über Styrax*. Der beim Extrahieren von Styrax mit Ä. hinterbleibende Rest enthält, außer mechanisch beigemengten Pflanzenfragmenten etwas Vanillin u. einen phlobaphenartigen Körper, der beim Schmelzen mit Kali Phenol, Essigsäure, Phloroglucin und Protocatechusäure liefert. Die Ä.-Lsg. enthält Kanneelsäure, Vanillin, Kanneelsäureäthylester, Kanneelsäurephenylpropylester und Styracin (Kanneelsäureester des Kanneelalkohols), außerdem Harze in größerer Menge, aus denen Kanneelsäure und Resinol abgeschieden werden konnte. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 193—204. Juli.) MUHLERT.

J. B. Nagelvoort, *Colchicin in Flores Colchici autumnalis L.* Im Besitz einer größeren Menge frischer Blüten von *Colchicum autumnale* bestimmte Vf. den Gehalt derselben an Colchicin zu 0,1%. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 206—7.) MUHLERT.

Rich. Otto, *Reifstudien bei Äpfeln*. Im Anschluß an frühere Studien (S. 361) untersuchte Vf. Äpfel desselben Baumes (Große Kasseler Ränette) fortlaufend während die Reifezeit am Baum u. beim Lagern und gelangt zu folgenden Ergebnissen: Der Gehalt der frischen Äpfel an W. nimmt vom unreifen nach dem reifen Zustande ab, die Trockensubstanz zu. Die in unreifen Äpfeln bis zu ca. 4% vorhandene Stärke nimmt zuerst langsam, später schneller bis zum völligen Verschwinden bei den reifen Äpfeln ab. Die Asche der Trockensubstanz nimmt mit Reife und Lager ab. Die Cellulose bleibt in der ersten Zeit des Reifens konstant. Die N-Substanz nimmt beim Reifen zu, beim Lagern ab. In den Mosten zeigen konstante Zunahme beim Reifen und Lagern der Äpfel die D., der nach ÖCHSLE bestimmte Zucker, der nach ALLIHN ermittelte, durchgängig 0,7—0,9% niedriger liegende Gesamtzucker, Traubenzucker und Extrakt. Der Rohrzucker nimmt beim Reifen konstant zu, bei längerem Lagern ab. Die Gesamtsäure des Mostes, als Äpfelsäure berechnet, nimmt konstant ab, ebenso der nur in verhältnismäßig geringer Menge vorhandene, sogenannte Pektinzucker. (Proskauer Obstbau-Ztg. 1901. Juli; Sep. v. Vf.) MACH.

Berthelot, *Über die Acidität einiger tierischer Absonderungen*. Vf. hat die Acidität von Magensaft, Speichel und Harn gegenüber einer Reihe von Indikatoren untersucht. — Der Magensaft eines Hundes, mit Ausschluss des Speichels und der Speisereste gewonnen, zeigte gegenüber Methylorange, Dimethylamidoazobenzol, Alizarinrot, Lackmus und Phenolphthalein annähernd die gleiche Acidität, ein Beweis dafür, daß organische SS., wie Weinsäure, Essigsäure, nicht vorhanden waren, daß vielmehr die freie S. des Magensaftes fast ausschließlich Salzsäure war. Die Acidität eines anderen, mit Speichel vermengten Magensaftes eines Hundes schwankte den fünf erwähnten Indikatoren gegenüber vom einfachen bis zum doppelten Wert, was auf die Ggw. von organischen SS., zum Teil von Milchsäure und von größeren Mengen saurer Phosphate schließen läßt. — Der filtrierte Magensaft des zweiten Magens einer Ziege, gesammelt mit Speichel und Speiseresten morgens, 2 Stunden vor u. nach dem Fressen, zeigte im letzteren Fall ziemlich die gleiche Acidität, wie der Magensaft des zweiten Hundes, dagegen fällt im ersteren Fall die geringe Menge Salzsäure und außerdem der große Aciditätsunterschied gegenüber Phenolphthalein

und Lackmus auf, gerade als ob es sich um eine sehr schwache S. nach Art der  $\text{CO}_2$  handle. — Der Speichel der Ohrspeicheldrüse eines Pferdes verhielt sich den fünf Indikatoren gegenüber so, als ob er Alkalisalze sehr schwacher SS. enthielte. — Im menschlichen Harn, dessen Acidität Methylorange, Lackmus, Phenolphtalein und Blau C<sub>6</sub>B gegenüber untersucht wurde, zeigte der erstere Indikator keine starke Mineralsäure an, die Acidität des Harns ist also von anderer Art, als die des Magensaftes. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 192—99. [22/7.\*].) DÜSTERBEHN.

Richard u. Eduard Wolfenstein, *Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung in der Piperidinreihe.* Es wurde eine Reihe von am Kohleustoff oder am Stickstoff alkylierten, bezw. am Stickstoff acylierten Piperidinen auf ihr physiologisches Verhalten geprüft. Die Darst. der erforderlichen Basen ist in den Dissertationen der Herren WERNICKE, AUERBACH, HOHENEMSER und MARCUSE beschrieben. Es zeigte sich, daß die am C oder am N alkylierten analogen Derivate sich qualitativ gleich, quantitativ jedoch verschieden verhalten. Die Wirkung bestand bei Fröschen in einer Lähmung des Zentralnervensystems u. der peripherischen Endigungen der motorischen Nerven; bei Warmblütern (Kaninchen) trat zuerst eine zentrale Lähmung ein, und die Tiere gingen an Erstickung zu Grunde, ohne daß eine lähmende Wirkung auf die peripherischen Nerven zu beobachten war; wurde jedoch durch künstliche Atmung das Leben längere Zeit erhalten, so zeigte sich auch bei den Warmblütern eine Lähmung der motorischen Nervenendigungen. — Bei den N-Acylpiperidinen ist das Vergiftungsbild ein ganz anderes; hier treten vorwiegend Krämpfe auf, die sich beim Formylderivat bis zum Tetanus steigern. — Den Tieren wurden die 0,5—10%igen wss. Lsgg. der Chlorhydrate unter die Rückenhaut, bezw. in den dorsalen Lymphsack eingespritzt. — In der folgenden Tabelle ist die beim Kaninchen pro 1 kg Körpergewicht letale Dosis (in g) aufgeführt:

Piperidin . . . . .	0,5	N-Äthylpiperidin . . . . .	0,1
$\alpha$ -Methylpiperidin . . . . .	0,3	N-Propylpiperidin . . . . .	0,01
$\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethylpiperidin . . . . .	0,4	N-Amylpiperidin . . . . .	0,04
$\beta$ -Äthylpiperidin . . . . .	0,3	N-Formylpiperidin . . . . .	0,3
$\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -äthylpiperidin . . . . .	0,1	N-Acetyl-piperidin . . . . .	0,3
$\alpha$ -Propylpiperidin . . . . .	0,09	N-Propionylpiperidin . . . . .	0,4
$\beta$ -Propylpiperidin . . . . .	0,15	N-Valeryl-piperidin . . . . .	sehr geringe Wirkung
N-Methylpiperidin . . . . .	0,4	N-Benzoylpiperidin . . . . .	0,57

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2408—10. 20/7. [11/7.] Organ. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. — Pharmakolog. Lab. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

### Agrikulturchemie.

C. Fruwirth, *Einfluss der Samenfarbe bei Rotklee.* Nach Verss., die im Freiland angestellt wurden, lieferten Pflanzen aus rein gelben Samen im 1. Jahr höhere Erträge als die aus scheckigen und violetten Samen gezogenen. Durch die Farbe des gesäten Samens wurde die Richtung der Farbe der geernteten Samen, die in der Hauptmasse die Farbe des ersteren zeigten, bestimmt. Die gelbe Farbe war vererbungs kräftiger als die violette. Die einzelnen Köpfe einer Pflanze verhielten sich nicht immer einheitlich. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 749—55. 16/7.) MACH.

H. Immendorff, *Humussäuren in Mineralböden.* Die Vermutung, daß die mehrfach beobachtete günstige Wirkung von Algierphosphat auf sogenannten Esch-

ländereien (durch Plaggen d. i. Heidehumus gedüngte Sandböden) infolge des durch die langjährige Plaggenzufuhr erhöhten Säuregehalts der Böden eingetreten ist, veranlaßte einige Säurebestimmungen, nach denen die Säure, als  $\text{CO}_2$  berechnet, in den Böden keineswegs gering war (im Mittel 0,1%) und in der organischen Substanz noch fast genau so hoch (1,6—1,8%) war, wie im Heidehumus selbst (1,7—2,0%). Feldverss. auf Hochmoorneuland, dessen freie Säure durch innige Mischung mit feinem Mergel auf 0,18% ermäßigt worden war, zeigten gleichfalls sehr günstige Wirkung des Algierphosphats bei Roggen und Kartoffeln. Die Wirkung ist auf ungekalkten Eschländereien daher nicht auffallend, wird aber bei Zufuhr größerer Kalkmengen mindestens fraglich, so daß ein Ersatz des Thomasmehls durch Algierphosphat bei Sandländereien nur unter geeigneten Bodenverhältnissen anzuraten ist. (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moorkult. 1900. 13. Bremen; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 506—8. 26/7. Ref. H. MINNSEN.) MACH.

Br. Tacke, *Alinit*. Vf. berichtet über Gefäfs- und Feldverss. auf Hochmoorboden, durch die die Stickstoffwirkung des käuflichen Alinit bei Hafer, Gerste und Roggen festgestellt werden sollte. Die genau nach Vorschrift ausgeführte Impfung hatte bei den Gefäfsverss. durchgängig, bei den Feldverss. mit einer Ausnahme, die Vf. jedoch auf andere Ursachen zurückführt, eine zuweilen recht bedeutende Ertragsverminderung zur Folge. Vf. mißt daher der unter Umständen sogar eine Schädigung des Ertrages hervorrufenden Verwendung des Alinit in der bisherigen Form für N-bedürftige Moorböden, keine praktische Bedeutung bei. (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moorkult. 1900. 37. Bremen; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 518—19. 26/7. Ref. H. MINNSEN.) MACH.

C. Schulze, *Alinitfrage*. Nach Erörterung der einschlägigen Litteratur, besonders der Arbeiten STOKLASA's berichtet Vf. über Verss. aus den Jahren 1897—99, die die stickstoffsammelnde Thätigkeit des Alinitbacillus feststellen sollten. In N-freien Nährsgg. verschiedener Art und Konzentration konnten weder bei Impfungen mit käuflichem Alinit, noch mit daraus gewonnenen Reinkulturen irgendwie erhebliche Wachstumserscheinungen beobachtet werden, eine Bestätigung der Erfahrungen von KRÜGER und SCHNEIDEWIND. Verss. in eigenen sterilisierbaren Vegetationsapp., deren Einrichtung sowie die zur Vermeidung äußerer Infektion (auch durch das Saatgut) getrockneten Kautelen ausführlich erörtert werden, lassen sowohl aus dem Erntegewichte, wie aus den mehrfach gezogenen Stickstoffbilanzen erkennen, daß durch Alinitimpfung irgend eine positive Wirkung nicht eintrat, auch dann nicht, wenn eine Beigabe von Kohlehydraten (Xylose und etwas Dextrose) erfolgte, denen STOKLASA einen starken, ertragssteigernden Einfluß zuschreibt; es wurde vielmehr durch sie in allen Fällen übereinstimmend mit dem, was bisher über die Denitrifikationsvorgänge bekannt ist, ein bedeutender Ernteausfall herbeigeführt. Ebensowenig wurden in offenen, gewöhnlichen Vegetationsgefäßen bei Benutzung verschiedener Böden und Pflanzen positive Resultate erhalten. Kohlehydrate, wenn sie bei der Aussaat in größerer Menge gegeben wurden, hatten auch hier lediglich Ernteverminderung zur Folge. Auch einige Feldverss., bei denen in vorgeschriebener Form geimpftes Saatgut verwendet wurde, bestätigten diese Resultate. Vf. schließt sich daher voll denjenigen Autoren an, welche die dem Alinit nachgesagte Wirkung in Abrede stellen. (Landw. Jahrb. 30. 319—60. Marburg. Landw. Vers. Stat.) MACH.

B. Schulze, *Düngungsversuche mit verschiedenen Stickstoffdüngern*. Vf. vergleicht mit Hilfe von Topfverss. die N-Wirkung von Natronsalpeter, Ammonsulfat und Knochenleim, die neben  $\text{P}_2\text{O}_5$ - und  $\text{K}_2\text{O}$ -Düngung in Mengen von 1, 2 und 3 g Stickstoff pro Topf gegeben wurden. Auch wurde die Wirkung einer Zugabe von gebranntem Kalk geprüft. Aus den Verss. ergab sich, daß die Wirkung von 1 g N

aller 3 Düngemittel fast völlig gleich war. Stärkere Nitratgaben erhöhten den Strohertrag, stärkere Ammoniakgaben wirkten unregelmäßig und eher herabdrückend auf den Körnerertrag; ein fördernder Einfluss des Kalkes war nicht erkennbar. Eine Gabe von 2 und 3 g Leimstickstoff äußerte nachteilige Wirkung, da durch schnelle Fäulnis entstehendes kohlen-saures Ammoniak den Pflanzenwuchs schädigte. Die prozentische Ausnutzung sinkt im allgemeinen durch Verstärkung der Düngung. (Jahresber. d. Agr.-Chem. Vers.-Stat. Breslau 1899. 25; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 530—31. 26/7. Ref. WRAMPMEYER.) MACH.

**B. Schulze**, *Prüfung verschiedener Kalisalze*. Vergleichende Düngungsverss., bei denen Chlorkalium (40% ig.), Kainit und schwefelsaures Kalium geprüft wurden, ergaben, dass in Freilandparzellen Zuckerrüben und Gerste durch die ersten beiden in Ertrag und Qualität gesteigert wurden, während schwefelsaures Kalium keine nennenswerte Steigerung hervorrief, dass Kartoffeln durch alle 3 Salze, namentlich im Stärkegehalt geschädigt wurden, und Wiesen in allen Fällen lohnende Mehrerträge lieferten. Bei Verss. in Freilandkübeln bewirkten alle 3 Düngemittel bei Sommerweizen Erntesteigerung, am meisten Chlorkalium, am wenigsten Kainit. In derselben Reihenfolge stand die fördernde Wirkung der Salze bei mit Hafer und Gerste in Vegetationsgefäßen ausgeführten Verss. Vf. erklärt die verschiedene Wirkungsweise dadurch, dass die  $K_2O$ -Aufnahme bei Anwendung von schwefelsaurem Kalium infolge der schwerer erfolgenden Diffusion der Sulfate u. beim Kainit durch die Ggw. reichlicher Mengen von Nebensalzen gehindert wird. Kainit und Chlorkalium wirken im freien Lande fast in gleicher Weise, indessen wird letzteres besser ausgenutzt, kann die Funktionen des Kalis in der Pflanze besser vermitteln und ist durch Schnelligkeit u. Sicherheit der Wirkung überlegen. (Jahresber. d. Agr.-Chem. Vers.-Stat. Breslau 1899. 25; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 531—34. 26/7. Ref. WRAMPMEYER.) MACH.

**Krenz und Gerlach**, *Versuche mit Fäkalien*. In Fortsetzung früherer Arbeiten untersuchten Vf. Fäkalien, die mit und ohne Wasserspülung gewonnen waren, sowie die Veränderungen, die sie beim Aufbewahren erleiden, stellten mit Hilfe von Vegetationsverss. ihren Düngewert fest und gelangten auf Grund der bisherigen Ergebnisse zu folgenden Schlussfolgerungen: Die Zus. der städtischen Fäkalien ist, besonders in bezug auf den N-Gehalt, großen Schwankungen unterworfen. Sie erleiden beim Aufbewahren in Abort- und Sammelgruben bedeutende N-Verluste, hauptsächlich in Form von  $NH_3$ , und sind daher so frisch wie möglich dem Boden zuzuführen. Ihr N, auch der von Torffäkalien, besitzt großen Düngewert, was darauf beruht, dass er zum größten Teil in W. l. ist, und auch darauf, dass die Fäkalien keine Nährstoffe für denitrifizierende Bakterien enthalten. Die Fäkalien sind zweckmäßig einige Zeit vor der Einsaat auszusprengen und mit dem Boden zu vermengen, da ihr Stickstoff erst in Salpeter-N übergeführt werden muss. (Jahresber. d. landw. Vers.-Stat. Jersitz-Posen 1898/99. 20; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 519—22. 26/7. Ref. WRAMPMEYER.) MACH.

**Mag. A. Thomson**, *Die Kulturpflanze und organische Stickstoffverbindungen*. Die direkte Verwertung von Harnstoff, Harnsäure und Hippursäure als N-Dünger wurde bei Hafer- und Gerstenpflanzen in Wasserkulturen studiert. Als Vergleich diente Düngung mit Natriumnitrat. Vf. berichtet eingehend über Versuchsanstellung, Behandlung der Pflanzen, Konzentration und Zus. der Nährlegg., sowie über die Ausbildung der geernteten Pflanzen und ihren Gehalt an Trockensubstanz, N u. Eiweiß und gelangt auf Grund seiner Unterss. zu dem Schluss, dass der Stickstoff des Harnstoffs und der Harnsäure die Pflanzen bei Ggw. der übrigen Nährstoffe zu n. Entw. bringen kann, während der Hippursäure-N nur mangelhafte Ernährungsfähigkeit besitzt. (Sitzungsber. d. Naturforscher-Gesellsch. bei d. Univ. Dorpat 1899. 307—22; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 30. 539—42. 26/7. Ref. RICHTER.) MACH.

## Analytische Chemie.

Karl Dieterich, *Neue, höchst empfindliche Reagenspapiere*. Vf. berichtet über ein Patent von Dr. HEINRICH ZELLNER, Hannover, zur Herst. höchst empfindlicher Reagenspapiere, welches in der Hauptsache darin besteht, daß der als Indikator verwendete Farbstoff nicht wie bisher in Lsg. direkt auf dem Papier fixiert wird, sondern daß für denselben zuvor ein besonderer, für den Farbenumschlag passender dunkler Untergrund geschaffen wird. Als Untergrund dient ein neutraler, substantiver, schwarzer Farbstoff, auf den eine mit einer alkoh. Lacklsg. emulgierte Fluoresceinlsg. aufgetragen wird. Das Papier zeigt bei der Behandlung mit Alkalien, z. B. mit den minimalsten Spuren von  $\text{NH}_3$ , eine außerordentlich schöne, auf dem dunklen Untergrund sehr scharf hervortretende Fluoreszenzrk. Nach Versuche des Vf.'s wird durch dieses neue Papier  $\text{NH}_3$  noch in einer Verdünnung von 1 : 1 000 000 angezeigt. (Pharm. Ztg. 46. 592—93. 24/7. [Juli] Helfenberg.) DÜSTERBEHN.

W. Schuler, *Versuche über die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktionen*. Nach der Methode von BOISBAUDRAN wurden die Mengen verschiedener Metalle oder verschiedener Salze ermittelt, die durch das Flammen- oder Funkenspektrum eben noch erkennbar waren. Bei Unters. der Chloride von Li, K, Rb u. Cs, von Mg, Ca, Sr und Ba, von Cu, Ag und Au, sowie von Zn, Cd u. Hg ergab sich, daß in jeder der vier Reihen die Empfindlichkeit bei steigendem Atomgewicht abnimmt. Vom Lithium ist im Funkenspektrum noch  $\frac{1}{40\,000\,000}$  mg nachweisbar. Wurden verschiedene Salze des gleichen Metalls untersucht, so war die Reihenfolge der Empfindlichkeit: Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Sulfat. Durch Beimengung eines Leichtmetalls wird die Nachweisbarkeit eines Schwermetalls nicht beeinträchtigt. Die Nachweisbarkeit der Leichtmetalle wird durch Beimengungen anderer Metalle um so mehr beeinträchtigt, je höher deren Atomgewicht ist. Das gilt auch, obwohl es ein Schwermetall ist, vom Thallium. Chlorwasserstoffgas vermindert die Empfindlichkeit der Metallspektren sehr bedeutend, Chlf. noch weit mehr. (Ann. der Physik [4] 5. 931—42. 19/7. Bonn. Physik. Inst.) BODLÄNDER.

Joseph W. Ellms und Jay C. Beneker, *Die Bestimmung der Kohlensäure im Wasser*. Vf. besprechen zunächst die verschiedenen Formen, in denen sich  $\text{CO}_2$  im W. findet. Sie geben sodann eine vergleichende Kritik der gebräuchlichen Bestimmungsmethoden an der Hand von tabellarisch zusammengestellten Untersuchungsergebnissen. Es sind im allgemeinen drei Bestimmungsmethoden für  $\text{CO}_2$  im W. in Gebrauch. Die erste, von PETTENKOFER herrührende, beruht auf der Fällung der freien und halbgebundenen  $\text{CO}_2$  mittels Barium- oder Calciumhydroxyd u. Zurücktitrieren des Überschusses mit Oxalsäure. Um eine Fällung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu vermeiden, wird  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. hinzugefügt. TRILLICH (Z. f. angew. Ch. 1889. 337; C. 89. II. 379) modifizierte die Methode, indem er Mg mit ausfällte, es in einer besonderen Portion gewichtsanalytisch bestimmte und den Fehler der Titration dann korrigierte. Während bei der ersten Methode leicht Carbonat durch Chlorammonium in Lsg. gehalten werden kann, kann bei der zweiten, wenn die Bedingungen nicht genau eingehalten werden, leicht Mg in Lsg. bleiben. In beiden Fällen werden die Resultate zu niedrig.

Die dritte LUNGE-TRILLICH'sche oder SEYLER'sche Methode (Chem. News 70. 104; The Analyst 22. 312) beruht auf dem Verhalten des Phenolphthaleins zu freier  $\text{CO}_2$ , Carbonaten und Bicarbonaten und der Annahme, daß in den Bicarbonaten der alkal. Erden auf jedes Molekül halb gebundener  $\text{CO}_2$  ein Molekül fixer  $\text{CO}_2$  kommt. Man bestimmt die freie  $\text{CO}_2$  durch Hinzufügen einer titrierten Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter

Anwendung von Phenolphthalein. Es wird das  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zunächst in  $\text{NaHCO}_3$  übergeführt, bis alle freie  $\text{CO}_2$  verbraucht ist, und weiterer Zusatz von Sodalsg. Rosa-färbung hervorbringt. Die fixe Kohlensäure, aus der die halbgebundene berechnet wird, bestimmt man nach der gebräuchlichen Methode von HEHNER unter Anwendung von Lackmus als Indikator. Vf. fanden nun, daß diese Methode die genauesten Resultate giebt. Weniger genau ist die TRILLICH'sche Methode, welche um 5–10% zu niedrige Werte geben kann; am wenigsten zu empfehlen ist die PETTENKOFER'sche. Auch in der Leichtigkeit der Ausführung ist die SEYLER'sche Methode den beiden anderen vorzuziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 405–31. 26/7. [10/5.] Cincinnati, Ohio. Laboratory „Commissioners of Water Works“.) FAHRENHORST.

E. G. Runyan, *Ein neuer Indikator zum Gebrauch bei der Bestimmung der Gesamtsäure in Weinen*. Da bei der Titration von Sirupen oder anderen dunkelgefärbten Fl. die gebräuchlichen Indikatoren meist versagen, empfahl schon LACHAUX 1892 eine Mischung von Korallin u. Malachitgrün, welche durch Alkalien purpurrot, durch SS. grün gefärbt wird. Er löste 3,1 g Korallin in 150 ccm 90%igem A., neutralisierte die Lsg. und fügte eine Lsg. von 0,5 g Malachitgrün in 50 ccm A. hinzu. Vf. hat nun diesen Indikator bei der Bestimmung der Gesamtsäure in Rot- und anderen Weinen benutzt und damit sehr gute Resultate erhalten. Er verd. 10 ccm des Weins mit 300 ccm sd. W., kocht auf zur Vertreibung der  $\text{CO}_2$ , kühlt auf 75° ab u. setzt 10 Tropfen der Indikatorlg. hinzu. Er titriert dann mit  $\frac{1}{10}$  n. NaOH-Lsg. bis zur deutlichen Rotfärbung und titriert den Überschuss an Alkali mit  $\frac{1}{10}$  n. S. zurück, bis grüne Färbung auftritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 402–5. 26/7. [11/5.] FAHRENHORST.

Otto Schmatolla, *Phenolphthalein als Indikator*. Unter Bezugnahme auf die Notiz von JUNGCLAUSSEN (S. 145) weist Vf. darauf hin, daß in seiner Abhandlung (S. 56) von einem verschiedenen Ausfall des Resultats bei der Titration von Laugen mit Phenolphthalein in k. und zuletzt h. Lsg. einerseits und in von Anfang an h. Lsg. andererseits nicht die Rede war. Es hieß dort nur, daß ein Kochen der Lauge gleich von Beginn der Titrierung an überflüssig, d. h. unbequem, aber ohne Einfluß auf das endgültige Ergebnis sei, und daß die Analyse nur dadurch ungenau würde, daß infolge des langwierigen Kochens die Fl. rasch eindampfe und W., welches häufig alkal. sei, nachgefüllt werden müsse. Vf. bespricht sodann die während der Titration einer carbonathaltigen Lauge vor sich gehende B. und Zers. von Sesquicarbonat. (Pharm. Ztg. 46. 592. 24/7.) DÜSTERBEHN.

T. Fairley, *Arsenbestimmungen in Malzdarren*. Als ein Resultat der gespannten Aufmerksamkeit u. Überwachung, die kürzlich allen auf die Malz- u. Brauindustrie bezüglichen Materialien zu Teil geworden ist, hat sich das gelegentliche V. von As in Malz herausgestellt. THOMSON u. a. leiteten die Spur auf das Heizmaterial der Malzdarren u. haben in einigen Fällen dafür gesorgt, daß praktisch As-freies Heizmaterial verwendet werde. Vf. hält diese Maßregel nicht für ausreichend, da in Malzdarren, wo man lange Zeit hindurch As-haltigen Koks verwendet hat, noch As-haltiger Staub enthalten ist, der sich am Boden u. an den Wänden angesammelt hat. Die Ziegelsteine, aus denen der Boden der Darren besteht, haben geradezu als Kondensator für die As-Dämpfe gedient, u. da, wo man früher unglasurte poröse Ziegel verwendet hat, sind die As-haltigen Dämpfe in die M. selbst eingedrungen. In 13 engl. Pfund schweren unglasurten Steinen fand Vf. 109–36 grains  $\text{As}_2\text{O}_3$ , in glasurten Steinen bis zu 25 grains  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Der anhaftende Staub zeigte 1–0,25%  $\text{As}_2\text{O}_3$  bei den Ziegeln, 0,06–0,0025%  $\text{As}_2\text{O}_3$  bei den Wänden. Wird das Malz dem Darrprozess nur kurze Zeit ausgesetzt, so haftet  $\text{As}_2\text{O}_3$  demselben nur äußerlich als Staub an, der bei dem Siebprozess unter Umständen vollständig beseitigt wird. So

hat man zuweilen im Staube der Siebmaschinen  $As_2O_3$  nachgewiesen, während das gereinigte Malz As-frei befunden wurde. Niemals bürgt der Siebprozess aber für eine sichere Entfernung des  $As_2O_3$  aus dem Malz. — Zur Analyse wurden 2–5 g Ziegelpulver mit 20–50 ccm 25%ig.  $H_2SO_4$  h. ausgezogen, die Fl. auf 50 oder 100 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil derselben zur MARSH'schen Probe benutzt. Bei der quantitativen As-Bestimmung wurden 10–20 g Ziegelpulver mit HCl und  $FeCl_2$  destilliert und im Destillat As als  $As_2S_3$  gefällt u. bestimmt. — Beim Staub wurden 5 g mit 10–50 ccm konz.  $H_2SO_4$  und 20 ccm  $HNO_3$  (D. 1,42) behandelt. Nach Oxydation der organischen Masse und Austreibung von  $HNO_3$  wurde die Fl. verd., zur Verjagung der Stickstoffoxyde aufgekocht, gekühlt und auf 50 oder 100 ccm aufgefüllt. Der Nachweis und die Bestimmung von  $As_2O_3$  geschah wie bei den Ziegeln.

Darst. As-freier  $H_2SO_4$ . Vor Jahren fand Vf., daß konz.  $H_2SO_4$  in Ggw. von Alkalidisulfaten ruhig wie W. oder A. abdestilliert werden kann. MAXWELL, LYTE u. a. fanden, daß As in Form von  $As_2O_5$  mit  $H_2SO_4$ -Dämpfen nicht flüchtig ist. Auf Grund dieser Thatsachen füllt Vf. eine geeignete Retorte zur Hälfte mit „reiner“  $H_2SO_4$  des Handels, fügt 25–30%  $NaHSO_4$  oder  $KHSO_4$ , bzw. eine entsprechend geringere Menge  $Na_2SO_4$  oder  $K_2SO_4$  hinzu, sowie eine geringe Menge von  $KMnO_4$  oder  $K_2Cr_2O_7$ , behufs zuverlässiger Oxydation von etwa vorhandenem  $As_2O_3$  zu  $As_2O_5$ . Als Heizquelle dient ein Drahtgaze-, Rosen- oder Ringbrenner, den man sorgsam vor Zug schützt, um Unfälle zu verhüten. Man destilliert ca.  $\frac{2}{3}$  der S. über. Bei Verwendung von  $K_2Cr_2O_7$  als Oxydationsmittel bildet sich wasserfreies Chromisulfat, das sich als schweres Pulver zu Boden setzt und Stofsen veranlaßt, was einen Ringbrenner nötig macht.

Will man auf diese Weise gewöhnliche, rohe  $H_2SO_4$  des Handels reinigen, so erhitzt man die S. unter Zusatz von  $(NH_4)_2SO_4$ , das wie Alkalisulfat wirkt und zugleich etwa vorhandene Stickoxyde zers., oxydiert darauf u. verfährt weiter wie oben. (The Analyst 26. 177–80. Juli. [3/4.\* London.]) HEFELMANN.

F. C. J. Bird, *Die Gutzeit'sche Probe auf Arsen*. GUTZEIT's As-Probe ist in der gewöhnlichen Art der Ausführung nicht einwandfrei. Dieselbe ist nicht absolut negativ; denn Spuren von As in Teerfarbstoffen und durch naszierenden H reduzierbaren Verbb., Seifen etc., oder in Form sehr geringer Mengen von Arsenaten entgehen leicht dem Nachweis. Weiterhin lassen sich die As-Mengen kaum schätzen, da die Intensität der Flecken irreführt. Dazu kommt, daß  $H_3P$ ,  $H_3S$  und  $H_3Sb$  ähnliche Flecken liefern u. die As-Rk. vortäuschen oder fälschlich verstärken können. Bis jetzt existierte kein Verf., den durch obige Umstände hervorgerufenen Täuschungen sicher zu entgehen. Einheitliche Versuchsbedingungen sind daher für die GUTZEIT'sche Probe dringend zu fordern. Vf. verwendet 4 g Zn u. löst diese vollständig binnen 15 Minuten bei Kochhitze in nicht mehr als 100 ccm Fl. Dieselben Bedingungen empfehlen sich auch für die MARSH-BERZELIUS'sche As-Probe.

Der App. des Vf.'s (Fig. 32) besteht aus einem 150 ccm-Kölbchen mit flachem Boden, in dessen kurzen Hals ein kleiner, aufrechter Rückfluschkühler eingeschliffen ist, und dessen seitliche Tubulatur ein Hahntrichterrohr mit sichtbarer Tropfvorrichtung aufnimmt, das zum geregelt

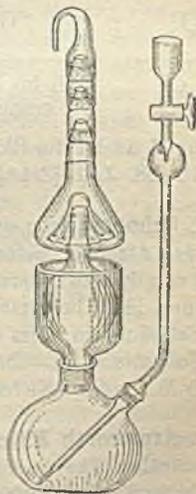


Fig. 32.

Säurezufluß bestimmt ist. Das Ausgangsrohr des Kühlers ist umgebogen und führt in eine kleine Waschflasche mit 10%iger Pb-Acetatlösung, von der aus ein passendes Rohr das Gas zu dem  $\text{HgCl}_2$ -Papierscheibchen leitet. Man gibt 4 g As-freies Zn in kleinen Stücken in das Kölbchen und die verdächtige, in 30 ccm W. gel. Substanz, erhitzt zum Sieden und erhält bei kleiner Flamme das Sieden; alsdann fügt man nach und nach 15 ccm HCl hinzu, so daß nach 10 Min. alle S. eingetropt ist. Schließlic setzt man das Sieden noch 5 Min. fort, wenn alles Zn gel. ist u. die Probe als beendet gelten darf. 70 ccm Bier brauchen 35 ccm HCl, im allgemeinen betrage das Vol. der Substanzlsg. nur 30 ccm. — Auf diese Weise läßt sich noch  $\frac{1}{100}$  mg As in Form von Arsenat in 2–3 Min. sicher nachweisen, ja selbst  $\frac{1}{50}$  mg As in Form von  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Viel Glucose stört oder verhindert freilich die Rk. Bier und ähnliche Fl. bedürfen keiner Vorbehandlung. Sehr wesentlich bei dem App. ist für die Konzentration der As-Flecken ein kurzes, weites Glasrohr, das an dem einen Ende bis zu einem Diameter von 5 mm zusammengezogen ist. Auf das abgeschliffene Ende des Rohres klebt man mit dickem Gummischleim ein Scheibchen  $\text{HgCl}_2$ -Papier, das man aus mehrfach über einander gelegtem Filtrierpapier, welches mit 5%ig.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. getränkt und dann getrocknet worden war, mit dem Korkbohrer aussticht. Mittels Schliff, Gummischlauch oder dgl. setzt man an das erste Rohr ein zweites Rohr mit  $\text{HgCl}_2$ -Papierscheibchen, so daß das Gemisch von H mit  $\text{H}_2\text{As}$  das Papier unter einem gewissen Druck passieren muß. In der Fig. sind drei solcher Röhren, durch Glasschliffe verbunden, angegeben.

Zur Unterscheidung der Flecken bei der GÜTZERR'schen Probe giebt Vf. folgende Übersicht:

	Aussehen des Fleckes	konz. HCl	
		kalt	siedend
$\text{H}_2\text{S}$	Gelb bis dunkelbraun	Fleck langsam l.	Fleck sofort l., Papier wird farblos
$\text{H}_3\text{P}$	Gelb	Helleitronengelb	Wird etwas intensiver hellcitronengelb
$\text{H}_3\text{As}$	Gelb bis orange und orangebraun	Fleck intensiver, stark citronengelb bis orange	Fleck noch intensiver, ziegelrot bis rotbraun

Für  $\text{H}_3\text{As}$  ist die Rk. mit sd. konz. HCl besonders charakteristisch. (The Analyst 26. 181–88. Juli. [3/4.\*] London.) HEFELMANN.

N. Schoorl, *Eine mikrochemische Reaktion auf Atropin*. Tropin, das Spaltungsprod. des Atropins, liefert ein mikrochemisch sehr charakteristisches HJ-Salz. Man erhitzt von dem zu untersuchenden Alkaloid ein klein wenig mit einem Tropfen Natronlauge und läßt die entstehenden Dämpfe sich auf einem Präparatenglas kondensieren, setzt Salzsäure zu, läßt eintrocknen, l. in einem Tropfen W. auf u. setzt ein Körnchen Jodkalium zu. Das HJ-Tropin bildet scharf begrenzte Nadeln und Rauten, 10–50 M. groß. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 208–9.) MÜHLERT.

C. Ainsworth Mitchell, *Über die Maumené-Probe für Öle*. HEHNER und Vf. zeigten früher (The Analyst 20. 146; C. 95. II. 467), daß in gewissen Fällen zwischen Jodzahl und MAUMENÉ'scher Zahl bei Ölen ein annähernder Parallelismus besteht, daß jedoch der Faktor zur Umrechnung der MAUMENÉ'schen Zahl auf die Jodzahl von einem Öl nicht übertragbar ist auf ein anderes Öl, selbst wenn die Bestimmungen

von ein und demselben Analytiker ausgeführt wurden. Diese Inkonstanz der Resultate führten HEHNER und Vf. auf die extreme lokale Einw. der konz.  $H_2SO_4$  auf das Öl zurück, die durch Umrühren nicht völlig vermieden werden kann. MAUMENÉ selbst suchte den Übelstand durch Verwendung bekannter Gemische aus dem zu untersuchenden Öl mit Olivenöl von bekanntem thermischen Wert zu beseitigen. ELLIS empfahl für den gleichen Zweck 1886 Mineralöl, das thermisch sehr träge reagiert, und später Gemische aus Mineralöl mit Rüböl, um eine schnell verlaufende Rk. zu erzielen. Vf. beobachtete, dafs durch Verdünnung des zu untersuchenden Ols mit  $CCl_4$  Resultate erlangt wurden, die auch bei gleichzeitiger Ausführung durch verschiedene Analytiker übereinstimmten. Rührt man 10 ccm  $CCl_4$  mit 1 ccm 98%ig.  $H_2SO_4$  zusammen, so ergibt sich nach Ablauf einer Minute ein Temperaturanstieg von  $0,5^\circ$ . Um das Verf. der thermischen Bromprobe von HEHNER und Vf. zu akkomodieren, wägt Vf. 2 g Öl in ein Rohr mit Vakuummantel (Bezugsquelle: C. E. MÜLLER, High Holborn, W. C.) ein, verd. mit 10 ccm  $CCl_4$ , liest die Temperatur der Lsg. ab, setzt 2 ccm  $H_2SO_4$  hinzu und rührt beständig mit einem in  $\frac{1}{10}^\circ$  geteilten Jenaer Thermometer um. Kurz vor dem Ende der Rk. scheidet sich das sulfonierte Öl ab und steigt an die Oberfläche des  $CCl_4$ . Parallelvers. stimmten innerhalb  $0,7^\circ$  überein. In der Regel dauerte der Temperaturanstieg 1 Minute. Das Rohr mit Vakuummantel (l. c.) wurde eingestellt mit Mandelöl (HÜBL'sche Jodzahl 96,5; thermischer Bromwert  $16,1 \times 6 = 96,5$ ) und Schmalz (Jodzahl 64,6; thermischer Bromwert  $10,8 \times 6 = 64,8$ ). Während sich der Temperaturanstieg bei der Bromrk. innerhalb 25 Sekunden vollzieht, braucht die  $H_2SO_4$ -Rk. 45 Sekunden bis 1 Minute oder selbst bis 2 Minuten. Beim Arbeiten mit schwächeren SS. kann dadurch ein merklicher Fehler entstehen, zumal mit verschiedenen Apparaten, die nur nach dem thermischen Bromwert geacht sind. Notiert man in diesem Fall von 5 zu 5 Min. die Temperaturerniedrigung nach dem Anstieg auf den höchsten Punkt und dividiert den gesamten Temperaturverlust durch die Zahl der Minuten, bevor das Hg zu fallen aufhörte, so ergibt sich als Korrektur für verschiedene Röhren, Stärke der  $H_2SO_4$  und Öle ein mittlerer Wärmeverlust von ca.  $0,2^\circ$ . Dauert die Rk. nicht über 1 Min., so ist die Korrektur entbehrlich. Sehr beträchtlich ist der Einfluß der Konzentration der  $H_2SO_4$ . Vf. arbeitet stets mit 93,8%ig.  $H_2SO_4$ . — Aus den Unterss. verschiedener Öle ergaben sich folgende Hauptresultate: 1. Die nach obigem Verf. ermittelte MAUMENÉ'sche Zahl ist direkt proportional dem thermischen Bromwert der Fettsäuren bei den meisten unoxydierten Ölen. — 2. Ricinusöl, besonders aber Butter und tierische Fette, die zu hohe Zahlen lieferten, bilden Ausnahmen von dieser Regel. — 3. Der Parallelismus zeigt sich auch bei den Glyceriden, obwohl diese durch Luftoxydation mehr beeinflusst zu werden scheinen als ihre Fettsäuren. — 4. Die Konzentration der  $H_2SO_4$  hat großen Einfluß auf die Resultate bei Glyceriden, und selbst mit 98%ig.  $H_2SO_4$  fallen die MAUMENÉ'schen Zahlen für unoxydierte Leinöle zu niedrig aus. — 5. Vf.'s Modifikation der MAUMENÉ'schen Probe giebt einen Anhaltspunkt über den Grad der Oxydation von Fetten und Ölen, insofern der Wert mit sinkender Jodzahl steigt. (The Analyst 26. 169—77. Juli. [3/4.\*] London.)

HEFELMANN.

A. B. Stevens, *Opiumprüfung*. Vf. hat die Kalkmethode in folgender Weise abgeändert. Man verreibt 4 g fein gepulvertes Opium mit 1,5 g CaO und 10 ccm W., giebt 19 ccm W. hinzu, filtriert nach  $\frac{1}{2}$  Stunde, während welcher Zeit die Mischung häufig umgerührt werden muß, durch ein trockenes Filter von etwa 10 cm Durchmesser, mißt 15 ccm des Filtrats in eine 60 ccm-Flasche ab, setzt 4 ccm A., 10 ccm Ä. u. 0,5 g  $NH_4Cl$  hinzu, schüttelt das Gemisch während  $\frac{1}{2}$  Stunde häufig und stellt es 12 Stunden an einem kühlen Platz bei Seite. Nach Ablauf dieser Zeit gießt man die äth. Schicht durch einen kleinen, mit Watte verschlossenen Trichter

ab, spült die wss. Schicht mit 10 ccm Ä. nach, läßt erstere ebenfalls durch den Trichter laufen und wäscht Flasche und Trichter, ohne auf die an der Flaschenwandung haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen, so lange mit Morphinwasser nach, bis dieses farblos abläuft. Man spült jetzt die im Trichter befindlichen Krystalle, indem man die Watte durch einen Glasstab aus dem Trichterhals heraushebt, mit 12 ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $H_2SO_4$  in die Flasche zurück, giebt die Watte gleichfalls in die Flasche, verschließt diese mit dem bereits vorher benutzten Stopfen und schüttelt, bis das Morphin gelöst ist.

Die Lsg. wird jetzt in einen 100 ccm-Kolben gegossen, Flasche und Trichter mit destilliertem W. sorgfältig nachgewaschen, bis der Inhalt des Kolbens 100 ccm erreicht hat. Man entnimmt sodann dieser Lsg. 50 ccm, bringt sie in einen 100 ccm-Kolben, setzt WAGNER's Reagens in kleinen Portionen zu, nach jedem Zusatz kräftig schüttelnd, bis sich der Nd. absetzt, und die Fl. dunkelrot gefärbt ist, füllt mit W. zu 100 ccm auf, filtriert, hebt 50 ccm des Filtrats (= 0,5 g Opium) in ein Becherglas ab, entfärbt sie mit einigen Tropfen einer neutralen, 10%ig. Natriumthiosulfatlsg. und titriert den Säureüberschuß mit  $\frac{1}{10}$  n. KOH in Ggw. von Phenolphthalein zurück. Die von 1 g Opium verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $H_2SO_4$ , mit 3,007 multipliziert, geben den Prozentgehalt an Morphin an. Als Korrektur für das in den Filtraten etc. gelöst gebliebene Morphin sind zu diesem Wert 1,12% hinzuzurechnen. Die Normallösungen sind auf Morphinhydrat einzustellen. — Das abgeschiedene Morphin ist reib. (Pharm. Arch. 4. 81—86. Mai. Chem. Lab. d. Michigan Univ.)

DÜSTERBEHN.

Albert B. Prescott, *Der Nachweis von Methylalkohol in Gegenwart von Äthylalkohol*. Die vom Vf. vorgeschlagene Methode besteht in der Überführung der AA. in Aldehyde, Entfernung des Acetaldehyds und Bestimmung des Formaldehyds auf kolorimetrischem Wege. Die Überführung der AA. in Aldehyde wird nach dem Verf. von MULLIKEN und SCUDDER (Amer. Chem. J. 21. 266; C. 99. I. 998) ausgeführt, die Entfernung des Acetaldehyds durch  $H_2O_2$  bewirkt, welcher, wie auch HARDEN (Proceedings Chem. Soc. 15. 158; C. 99. II. 248) angiebt, diesen Aldehyd sehr rasch oxydiert, den Formaldehyd in derselben Zeit aber wenig angreift und die Zerstörung des  $H_2O_2$ -Überschusses, der die Farbenrk. des Formaldehyds stören würde, durch Natriumthiosulfat bewerkstelligt. Die Bestimmung des Formaldehyds erfolgt durch Phloroglucin in alkal. Lsg. (vgl. VANINO, Pharm. Centr.-H. 40. 101; C. 99. I. 710). Es lassen sich auf diese Weise 5% Methylalkohol nachweisen. Amylalkohol stört nicht. Zum Vergleich der Resultate empfiehlt Vf. die Anstellung der Resorcinschwefelsäurerk. von MULLIKEN u. SCUDDER (l. c.).

Man giebt in ein 16 mm weites, 16 cm langes Probierrohr 1 ccm des zu untersuchenden A., bzw. eine etwa 1 ccm absol. A. entsprechende Menge, verd. mit 8 ccm destilliertem W., führt die rotglühend gemachte Kupferspirale so oft auf den Boden des Röhrchens und läßt sie dort etwa 1 Sekunde (vier- bis sechsmal), bis das untere Ende der Spirale mit Oxyd überzogen bleibt, und schließt dann diesen Teil des Verf. mit einem nochmaligen, letzten Eintauchen der Spirale. Man setzt jetzt zur Fl. 6 ccm 3%ig.  $H_2O_2$ -Lsg., filtriert in eine 20—25 ccm fassende Porzellanschale von 7—8 cm Durchmesser, fügt nach 3 Minuten 2 ccm 10%ig. Thiosulfatlsg. hinzu und versetzt die Fl. nach 2—3 Min. mit 3 ccm Phloroglucinlsg. (1 g Phloroglucin, 20 g NaOH, W. ad 100 ccm). Man achte genau auf die zuerst erscheinende Farbe. Ein glänzendes Kirsch- oder Himbeerrot, aber nicht Purpurrot, zeigt die Ggw. von Methylalkohol an; diese Farbe erscheint und verschwindet rasch, ihre Intensität steht im Verhältnis zur Menge des Methylalkohols im Äthylalkohol. — War die  $H_2O_2$ -Lsg. nicht stark genug, war also nicht sämtlicher Acetaldehyd oxydiert worden, so tritt langsam eine orangegelbe Farbe auf; wurde das  $H_2O_2$  nicht völlig durch das

Thiosulfat zerstört, so erscheint allmählich eine schwache Purpurfarbe. (Pharm. Arch. 4. 86—90. Mai. Ann. Arbor.) DÜSTERBEHN.

**D. Holde**, *Qualitativer Nachweis von Mineralöl in Harzöl*. Vf. empfiehlt das folgende, auch von STANGE und MARCUSSON bei diesbezüglichen Verss. bewährt gefundene Verf.: 10 ccm Öl werden in 90 ccm 96%ig. A. im Schüttelmesscylinder, eventuell unter kräftigem Schütteln gel. Bleiben beträchtliche Mengen Öl ungel., kann man schon ohne weiteres auf die Ggw. größerer Mengen Mineralöl schließen. Zu ihrem Nachweis bestimmt man nach genügendem Absitzenlassen der Mischung (über Nacht) von dem abgesetzten und mit wenig 96%ig. A. abgespülten Öl den Brechungskoeffizienten, der bei Ggw. von Mineralöl bei 15—20° weniger als 1,5330 beträgt. In Zweifelsfällen, oder falls nur Spuren des Öls ungel. geblieben, versetzt man die alkoh. Lsg. mit kleinen Mengen W., bis zum Eintritt einer starken milchigen Trübung, gießt nach längerem Stehen (erforderlichenfalls über Nacht) die klare alkoh. Lsg. von den Öltropfen der Fällung A, die nicht mehr als 1 ccm einnehmen dürfen, ab und spült den am Öl noch haften gebliebenen Rest alkoh. Lsg. mit einigen ccm 96%ig. A. ab, worauf man den zurückgebliebenen Ölrest im Schüttelcylinder in 20 ccm 96%ig. A. bei Zimmertemperatur löst. Aus dieser Lsg. werden wiederum durch Zusatz von W. und darauffolgendes Stehenlassen einige Öltröpfchen (höchstens 3) abgeschieden, durch Abspülen mit A. von anhaftender Lsg. befreit und durch Waschen mit h. absol. A. in ein kleines Glasschälchen gebracht. Nach Verdampfen des A. u. Abkühlen des zurückbleibenden Öltröpfchens der Fällung B. auf Zimmertemperatur (15—18°) wird sein Brechungskoeffizient bestimmt. — Das Verf. gestattet, im Harzöl Zusätze von schwerem Mineralöl noch bis zu 1% herab zu erkennen, beim Petroleum versagt es, doch reicht es noch zum Nachweis der leichtesten Schmieröle aus. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 19. 39—44. 23/7. Abteilung für Ölprüfung.) ROTH.

**B. Sjollega**, *Jodbestimmung im Jodol*. Man löst das Jodol in verd. Natronlauge, kocht diese Lsg. so lange mit Zinkstaub, bis mit den Wasserdämpfen kein Pyrrol mehr entweicht, säuert mit Salpetersäure an, giebt  $\frac{1}{10}$  n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. zu und titriert nach VOLHARD zurück mit  $\frac{1}{10}$  n. Rhodanlg. Vf. fand so in verschiedenen Jodolpräparaten 97,6—97,7% von der theoretischen Jodmenge. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 210—14.) MUHLERT.

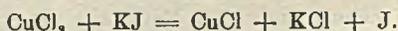
**H. Cohen**, *Titration mit Jodeosin als Indikator*. Vf. hat es praktisch gefunden, bei Titration von Alkaloiden unter Anwendung von Jodeosin als Indikator (z. B. Strychnin) dem Ä. etwas PAe. zuzusetzen. Der Farbumschlag wird dadurch bedeutend schärfer. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 204—6.) MUHLERT.

**M. Gary**, *Die Prüfung von Trafs*. Die Arbeit enthält zunächst die vom deutschen Verbands für die Materialprüfungen der Technik angenommenen Beschlüsse betreffend die Prüfung von Trafs auf seinen mörteletechnischen Wert. Die jetzt einheitlich zu handhabende Unters. von Trass soll sich erstrecken auf I. die Bestimmung des hygroskopischen W. und des Hydratwassers (Glühverlust), II. die Mahlfeinheit, III. die Nadelprobe und IV. die Zug- u. Druckfestigkeit. Bezüglich des Ganges dieser Unters. mufs auf das Original verwiesen werden. — Vf. berichtet dann noch über die Erwägungen und Thatsachen, welche für die Aufstellung der Beschlüsse maßgebend gewesen sind und den Ausschufs des Verbandes veranlaßt haben, andere vorgeschlagene Prüfungen, wie Bestimmung der Raumbeständigkeit, der Haftfestigkeit, des Widerstandes gegen Eintreiben eines Dornes, der Biegefestigkeit der Kalktraßmörtel, sowie die Löslichkeit von Trafs in S. und Lauge unberücksichtigt zu lassen. Nach einigen ergänzenden Mitteilungen über die Ausführung der angenommenen Prüfungsverf. berichtet Vf. zum Schluß

über Verwendung von Puzzolan- u. Kalktraßmörteln bei Bauten in alter und neuer Zeit. Die Arbeit enthält als Anhang noch ein ausführliches Litteraturverzeichnis. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 19. 8—33. 23/7. Abteilung für Baumaterialprüfung.)  
ROTH.

## Technische Chemie.

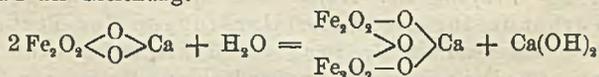
Otto Mayer u. E. Marckwald, *Käufliches Kupferoxyd*. P. DRAWE (S. 242) empfahl ein Verf. zur Bestimmung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  im käuflichen  $\text{CuO}$  und erwähnte, daß in der Litteratur keine Angaben über die Bestimmung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  neben  $\text{CuO}$  vorhanden seien. ROSE, später HAMPE empfehlen bereits ein Verf., das auf der Umsetzung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und neutraler  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. beruht. Ohne auf alle Verff. einzugehen, empfehlen Vf. die Methode, die auf der Einw. von  $\text{KJ}$  auf  $\text{CuCl}_2$  beruht. Man behandelt das käufliche Kupferoxyd mit  $\text{HCl}$ , wobei  $\text{CuO}$  in  $\text{CuCl}_2$  übergeht, destilliert dann im BUNSEN'schen Apparat mit  $\text{KJ}$  und titriert mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Die Rk. erfolgt glatt nach der Formelgleichung:



DRAWE's Verf. ist nicht nur umständlich und zeitraubend, sondern auch unzuverlässig, sobald außer  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  auch  $\text{Cu}$  zugegen ist. In diesem Falle empfiehlt sich eine Bestimmung des Gesamt-Cu, eine Reduktion im H-Strome, sowie eine Oxydation im O-Strome bei vorgelegtem  $\text{CaCl}_2$ -, resp.  $\text{CaCl}_2$ - u.  $\text{KOH}$ -Apparat. Die Bestimmungen können nebeneinander herlaufen und in 1—2 Stunden beendet sein. (Z. f. angew. Ch. 1901. 733—34. 16/7. Berlin. Lab. Dr. ROB. HENRIQUES.)

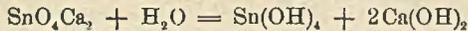
HEFELMANN.

Karl Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel* (Forts. von S. 377). Das Dicalciumferrit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ . Die Hydratisierung verlief bei unreinen Prodd., anscheinend wegen der Beimengung von Kieselsäure u. Thonerde, günstiger als bei sorgfältig gereinigten Massen. Der gefundene Maximalgehalt an Hydratw. betrug nur 16,08% statt der erwarteten 20,98%, u. ist das darauf zurückzuführen, daß die Ferrihydroxyde die Eigenschaft besitzen, einen Teil des Hydratw. einzubüßen; so geht  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  z. B. unter W. manchmal sogar in die rote Verb.  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  über. Doch ist wohl auch aus den vorliegenden Werten der Schluss berechtigt, daß das Dicalciumferrit, ebenso wie die Thonerde für eine regelrechte Hydratisierung  $4\text{H}_2\text{O}$  benötigt, wobei der ganze Kalk als Hydrat und das Eisenoxyd als Dihydrat abgespalten werden. — Das Monocalciumferrit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ . Die Hydratisierung verläuft in diesem Falle nicht analog dem Monocalciumaluminat, vielmehr gemäß der Gleichung:



unter B. eines *Calciumdiferrits*, das als die Calciumverbindung des Minerals *Turgit*,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , zu betrachten wäre. — Vf. hat auch die so leicht erhärtenden unreinen kieselsäurehaltigen Ferrite näher untersucht und weist noch darauf hin, daß die leichte Schmelzbarkeit der Calciumferrite darauf hindeutet, daß der Eisengehalt der für den Portlandcement verwendeten Thone bis zu einem gewissen Grade nützlich sein wird, indem die einmal gebildeten und geschm. Ferrite die Wechselwirkung der verschiedenen Bestandteile begünstigen müssen. — Das Dicalciumorthostannat,  $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ . Die aus 1 Mol.  $\text{SnO}_2$  und 2 Mol. Kalk durch sechsständiges Erhitzen in einem ISSEM-Ofen bei hellgelber Glut bereitete M. nahm ungemein rasch etwa 20% W. auf unter B. eines Hydraulits von einem viel satteren Weiß, als die ent-

sprechenden Hydraulite aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc. Dieser Hydraulit stellt gemäß der Gleichung:



eine Orthoverb. des Calciums dar, aus welcher der ganze Kalk unter B. von Orthozinnsäure abgespalten ist. Es besteht also hier keine Analogie mit der Kieselsäure. Auch die *Verbindung*  $\text{SnO}_2 \cdot \text{CaO}$  erwies sich als ein Hydraulit, doch sind die Verss. darüber noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. — Das Dicalciumplumbat,  $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ . Die nicht leicht aus einer Mischung von 1 Mol. Bleihyperoxyd und 2 Mol. Kalk gewonnene Verb. ist kaum als Hydraulit zu betrachten. Bei monatelangem Aufbewahren des in W. versenkten, aus dieser Verb. bereiteten Ballens färbte sich derselbe heller, zuletzt orangegebl; das erhärtete Hydrat enthielt 8,2% Hydratwasser, d. h. der ganze Kalk war abgespalten, u. durch Einw. von Bleisäure auf das vorhandene Bleioxyd hatte sich, wie die orangegebl. Färbung anzeigt, Mennige gebildet. (Schluß folgt.) (Chem. Ind. 24. 420—23. 15/7.) ROTH.

**Siegfried Jacobi**, *Über die Pikrinsäurefabrikation*. Vf. berichtet über die Fabrikation, Eigenschaften und die vielseitige technische Verwendung der Pikrinsäure und der Pikrate. (Vortrag im Bezirksverein Deutscher Ingenieure. Köln. 19/5. Sep. v. Vf.) HESSE.

### Bibliographie.

- Beech, F.**, Dyeing of Cotton Fabrics. Practical handbook for Dyer and Student. London 1901. 8. 290 pg. with 41 figures. cloth. Mark 7,80.
- Cross, C. F., and Bevan, E. J.**, Researches on Cellulose, 1895—1900. London 1901. 8. XI and 180 pg. cloth. Mark 6,50.
- Cross, Bevan and Beadle**, Cellulose. 1895. with 14 plates. cloth. Mark 12,50.
- Dimroth, O.**, Über direkte Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen. Tübingen 1900. gr. 8. 75 SS. Mark 1,60.
- Ehrlich, P.**, Über Toxine und Antitoxine. Wien (Therapie der Gegenwart) 1901. gr. 8. Mark 0,60.
- Fresenius, C. R.**, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Auflage. Band II. 3. Abdruck. Braunschweig 1901. gr. 8. XVI u. 872 SS. mit Holzschnitten. Mark 18.
- Band I. 3. Abdruck. 1898. 686 SS. mit Holzschnitten. Mark 12.
- Geschwind, L.**, Manufacture of Alum and Sulphates and other Salts of Alumina and Iron; their uses and applications as mordants in Dyeing and Calico Printing, Arts, Manufactures, Agriculture, etc. London 1901. roy. 8. 400 pg. with 195 illustrations. cloth. Mark 12,80.
- Holdermann, E., u. Kindle, E.**, Chemische Reagenzien u. Reaktionen des D. A. B. IV. Zugleich praktisches Rechenbuch bei der Ausführung der quantitativen Bestimmungsmethoden. Berlin 1901. 8. IV u. 156 SS. Leinenband. Mark 5.
- Jahresbericht** über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer. Für 1897. Heft IV. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 48 und 961—1280 (v. Teil I). Mark 10.
- Teil I (allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie mit Einschluss der Analyse organischer Körper), jetzt vollständig, 1328 SS. Mark 40.
- Jettmar, J.**, Praxis u. Theorie der Ledererzeugung. Ein Leitfaden für Lohe-, Weiß-, Sämisch- und Glacégerber. Berlin 1901. gr. 8. XII u. 391 SS. mit 51 Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

- Kionka, H., Grundrifs der Toxikologie, mit besonderer Berücksichtigung der klinischen Therapie. Leipzig 1901. gr. 8. VIII und 592 SS. mit 1 Spektraltafel. Mark 11.
- Lemmermann, O., Kritische Studien über Denitrifikationsvorgänge. Jena 1901. 8. 91 SS.
- Lorenz, R., Elektrochemisches Praktikum. Göttingen 1901. 8. XIV u. 234 SS. mit 90 Abbildungen. Leinenband. Mark 6.

## Patente.

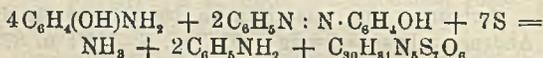
Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 122 920 vom 6/3. 1900. [7/8. 1901].

Jean Potut, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure*. Die durch einen Dampfstrahl zerstäubte Salpetersäure wird in das zwischen dem Gloverturn und der nächsten Bleikammer befindliche Verbindungsrohr eingeleitet, zum Zweck, alle Teile der Gasm. gleichmäßig zu oxydieren u. zugleich, damit die Salpetersäure der Einw. der im Gloverturn herrschenden Hitze nicht ausgesetzt wird. Der Verbrauch an Salpetersäure beträgt ungefähr nur den dritten Teil der Menge, die man früher anwenden mußte, als man die Salpetersäure unmittelbar in der Bleikammer zerstäubte oder in flüssigen Zustande auf die Füllung des Gloverturns gab.

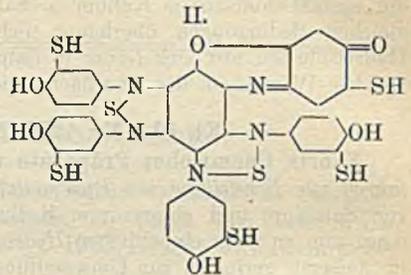
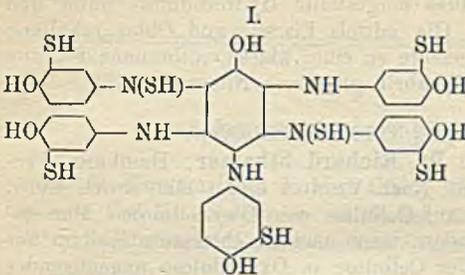
Kl. 12o. Nr. 122 850 vom 3/1. 1900. [5/8. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen schwefelhaltiger Farbstoffe*. Wenn man das Gemenge eines p-Amidophenols mit einer Oxyazoverb. oder Amidoazoverb. und mit Schwefel so kurze Zeit erhitzt, daß eine Schwefelwasserstoffentw. nicht eintritt, bezw. nur so lange, bis die lebhaft Ammoniakentw. beendet ist, so entstehen Leukoverbb., die erst bei weiterem Erhitzen mit Schwefel in die gemäß den Patenten 122826 (vgl. S. 448) u. 122827 (vgl. S. 383) erhältlichen Farbstoffe übergehen. Zweckmäßig erhitzt man die der Gleichung:



entsprechenden Mengen *p*-Amidophenol, *Oxyazobenzol* und Schwefel in einem Rührkessel auf 180—190°. Die durch stromweise Ammoniakentw. und Auftreten von Anilindämpfen charakterisierte Rk. ist nach wenigen Sekunden beendet. Durch Auskochen der nach dem Erkalten gemahlenen Schmelze mit verd. Salzsäure u. Füllen mit Natriumacetat oder Soda wird die Leukoverb. als grünlichweißer Nd. von der empirischen Zus.  $C_{38}H_{31}N_5S_7O_6$  gewonnen. Bichromat oder Eisenchlorid erzeugen in der sauren Lsg. schwarze Ndd., l. in Natronlauge; salpترige S. giebt ebenfalls einen schwarzen Nd. Die salzsaure Lsg. giebt mit Soda eine in überschüssiger Soda l. Fällung; die alkal. Lsgg. färben sich an der Luft allmählich bläulichgrau; Wasserstoffsuperoxyd liefert einen dunkelblauen Nd. Die Lsg. in Schwefelnatrium ist farblos und oxydiert sich an der Luft nur sehr langsam. In A. löst sich die Substanz mit hellgelblichgrauer Farbe; die Lsg. trübt sich an der Luft nach kurzer Zeit u. scheidet einen dicken, schwarzen Nd. aus. Auf Zusatz von Bleiacetat zur alkoh. Lsg. fällt das Bleisalz als dicker, dunkelgrüner Nd. aus. Bei der Reduktion mit Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure entsteht unter Schwefelwasserstoffentw. ein dem Ausgangsmaterial sehr ähnliches Reduktionsprod. von der Formel  $C_{38}H_{31}N_5S_7O_6$ . Beim Erhitzen auf 200° entsteht unter Schwefelwasserstoffentw. ein in Alkalien l. schwarzer Farbstoff. Für die Leukoverb. wird die Formel I. als wahrscheinlich bezeichnet, dem

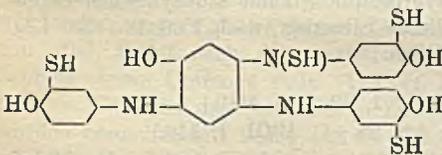
entsprechenden Farbstoff (Patent 122826) käme dann Formel II. zu, und zwar wird angenommen, daß aus dem p-Amidophenol zunächst p-Dioxydiphenylamin u. hieraus das entsprechende Indophenol,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ , entsteht; die Bindung von Schwefel am Stickstoff soll durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Oxyazobenzol bewirkt werden.



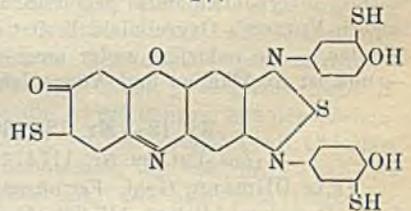
Die Patentschrift enthält noch Beispiele für die Verwendung von Amido-o-kresol an Stelle von p-Amidophenol, sowie von Anilinazokresol u. von Amidoazobenzolbase an Stelle von Oxyazobenzol.

Die oben beschriebene Verb. ist von der aus p-Amidophenol allein u. Schwefel gewinnbaren Leukoverb. verschieden; letztere giebt in salzsaurer Lsg. mit Bichromat keinen tiefschwarzen, sondern einen schwarzvioletten Nd., der sich in Natronlauge

III.



IV.



nicht schwarz, sondern dunkelblau löst; die Analyse des Amidophenolderivats ergibt die empirische Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{S}_4\text{O}_4$ , wahrscheinlich kommt ihm die Konstitutionsformel III. zu. Für den entsprechenden Farbstoff (Patent 85330; Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. R. 318; C. 96. I. 1288) wird die Formel IV. aufgestellt.

Kl. 12. Nr. 123051 vom 14/3. 1900. [8/8. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 119253 vom 3/1. 1900; C. 1901. I. 806.)

Caesar Pomeranz, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Isochavibetol*. Zur Darstellung von Isochavibetol kann man an Stelle des Äthoxyisoeugenolmethyläthers auch andere *Alkyloxyisoeugenolmethyläther*, z. B. *Methoxyisoeugenolmethyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{OCH}_3)^2 (\text{OCH}_2 \cdot \text{OCH}_3)^2 (\text{CH} : \text{CHCH}_3)^4$ , mit SS. in verd. alkoh. Lsg. behandeln. *Amyloxyisoeugenol*, das Anlagerungsprod. von Amylalkohol an Isosafrol, entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Safrol mit Ätzkali in Amylalkoh. Lsg. auf ca. 160°; es ist eine geruchlose Fl., die selbst im Vakuum nur unter teilweiser Zers. destilliert; der daraus in bekannter Weise dargestellte Methyläther geht beim Behandeln mit SS. in verd. alkoh. Lsg. auch in Isochavibetol über.

Kl. 12. Nr. 123121 vom 2/3. 1900. [3/8. 1901].

Fabrik Chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Hydrocellulose aus Cellulose*. Während bei der bekannten Behandlung von Cellulose mit Essigsäure bei 110° eine stets mehr oder weniger braun gefärbte Hydrocellulose entsteht, erhält man eine rein weiße *Hydrocellulose*, welche sich sandig anfühlt und große Widerstandsfähigkeit gegen SS. und Alkalien besitzt,

wenn man die rohe Cellulose in freies Chlor enthaltenden Eisessig einträgt und auf 60–70° unter Umrühren erwärmt. Das Prod. ist der mittels Salzsäure und chlorsaurem Kalium gemäß Patent 123122 (nachstehend) hergestellten Hydrocellulose sehr ähnlich, während aber die nach vorliegendem Verf. hergestellte Hydrocellulose Acetyl-derivate von besonderen chemischen u. physikalischen Eigenschaften liefert, reagiert die mittels chlorsaurem Kalium u. Salzsäure hergestellte Hydrocellulose unter den gleichen Bedingungen überhaupt nicht. Die mittels Eisessig und Chlor erhaltene Hydrocellulose löst sich ferner in Salpetersäure zu einer klaren, rotbraunen Fl., aus welcher W. eine an der Oberfläche wie Elfenbein glänzende Nitroverb. fällt.

Kl. 12o. Nr. 123122 vom 2/3. 1900. [3/8. 1901].

Fabrik Chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Hydrocellulose*. Nach VIGNON erhält man durch Einw. von Salzsäure und chlorsaurem Kalium auf Cellulose eine Oxycellulose. Man gelangt nun zu einer einheitlichen *Hydrocellulose*, wenn man das chlorsaure Kalium nur in äußerst geringer, zur Umwandlung der Cellulose in Oxycellulose ungenügender Menge und bei einer ganz bestimmten Temperatur, nämlich von 65–70°, zusetzt; die Rk. tritt sofort unmittelbar nach Zusatz des chlorsauren Kaliums ein. Die hierbei stattfindende schnelle und einheitliche Umsetzung der Cellulose in Hydrocellulose läßt sich ohne den geringen Zusatz von chlorsaurem Kalium nicht bewerkstelligen. Auf 100 kg Cellulose werden nach dem in der Patentschrift angegebenen Beispiel 800 bis 1000 kg Salzsäure von 21° R. und 1–2 kg chlorsaures Kalium verwendet. Die so gewonnene Hydrocellulose stellt ein weißes, sich sandig anführendes Pulver dar, welches in erhöhtem Maße gegen SS. und Alkalien widerstandsfähig ist. Im Gegensatz zu VIGNON's Oxycellulose besitzt die Hydrocellulose keine aldehydischen Eigenschaften — sie reduziert weder ammoniakalische Silberlsg., noch FÉHLING'sche Lsg. — und ist in Alkalien und Ammoniak unlöslich.

Kl. 12p. Nr. 123260 vom 25/1. 99. [3/8. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 117472 vom 4/8. 98.; C. 1901. I. 348.)

Fritz Ullmann, Genf, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Naphtakridins*. Das durch Patent 117472 (C. 1901. I. 348) geschützte Verf. zur Darst. von Naphtakridinen aus Formaldehyd,  $\beta$ -Naphtol und p-Toluidin ist insofern verallgemeinerungsfähig, als man an Stelle von p-Toluidin andere primäre aromatische Amine, wie Anilin, o-Toluidin, as-m-Xylidin, Acet-p-phenylendiamin, verwenden kann. Diese Amine werden entweder durch Verschmelzen mit  $\beta$ -Naphtol und Trioxymethylen in das entsprechende Akridinderivat verwandelt, oder man kann das Amin durch Behandeln mit Formaldehyd in die betreffende Formaldehydverb. überführen u. diese dann mit  $\beta$ -Naphtol umsetzen.

Aus  $\beta$ -Naphtol, Anilin u. Trioxymethylen gewinnt man durch Erhitzen auf 160° *Naphtakridin* in gelblichen Krystallen, F. 129,5°. Das *o-Tolunaphtakridin* aus  $\beta$ -Naphtol und Anhydroformaldehyd-o-toluidin schm. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl.-Lg. bei 143°. Die aus *as-m-Xylidin* mit alkoh. Kalihydrat und Formaldehyd dargestellte Methylenebase — weiße Krystalle, F. 68° — giebt mit  $\beta$ -Naphtol *Dimethylnaphtakridin*, schwachgelbe Nadeln, F. 152°. Aus Acetyl-p-phenylendiamin und Formaldehyd gewinnt man *Anhydroformaldehyd acet-p-phenylendiamin* — weiße Krystalle, F. unscharf zwischen 195 und 200° —, das mit  $\beta$ -Naphtol *Acetylamidonaphtakridin*, gelbliche verfilzte Nadelchen aus Alkohol, F. 255°, liefert. Beim Verseifen dieser Acetylverbindung entsteht *Amidonaphtakridin* von nebenstehender Formel, gelbe Nadeln aus Alkohol, F. 238°.

