

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 13.

25. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. G. Longinescu, *Beobachtungen über den Siedepunkt einiger organischer Flüssigkeiten*. KOPP hat gezeigt, dass in homologen Reihen der Kp. proportional dem Atomzuwachs steigt, sodann SCHROEDER, dass innerhalb einer Reihe der Kp. noch von der Atomgruppierung abhängig ist. Vf. will diese beiden Funktionen des Kp.'s zahlenmäßig zum Ausdruck bringen. Er rechnet die Temperaturen vom absoluten Nullpunkt ab. Vf. unterscheidet vier Gruppen. In der ersten Gruppe sind in der Einheit des Volums annähernd gleichviel Moleküle und in den Molekülen gleichviel Atome vorhanden. Bei dieser Gruppe ist das Verhältnis der absoluten Kpp. gleich dem der Molekulargewichte mit einer Abweichung von 0,02—0,07. Z. B. Benzylalkohol $C_8H_{10}O$: Diäthylaceton $C_6H_{10}O$ = 108 : 86 = 1,25. Die DD. = 1,062 : C 829 = 1,28, die absoluten Kpp. = 497 : 377 = 1,27. Ggw. von N, S, Si, B, Bi und Hg in den organischen Verbb. hat auf diese Regel keinen merklichen Einfluss. In der zweiten Gruppe ist bei gleicher Menge von Molekülen die Zahl der Atome in den Molekülen nicht gleich. Hier verhalten sich die absoluten Kpp. wie die Molekulargewichte mal der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Atomzahlen. Die dritte Gruppe hat ungleiche Zahl Moleküle in der Einheit des Volums der Fl., aber gleiche Anzahl Atome in den Molekülen. Die absoluten Kpp. verhalten sich wie die DD. Ist auch die Anzahl der Atome in den Molekülen verschieden, so ist das Verhältnis der absoluten Kpp. gleich dem der DD. mal der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Atomzahlen.

Bezeichnet man mit T u. T' die absoluten Kpp., mit M u. M' die Molekulargewichte, mit N u. N' die Zahl der Moleküle in der Einheit des Volums und mit n u. n' die Zahl der Atome in den Molekülen, so ist der allgemeine Ausdruck für die angegebenen Regeln:

$$\frac{T}{T'} = \frac{M}{M'} \cdot \frac{N}{N'} \sqrt{\frac{n}{n'}}$$

Da die D. = nM ist, so sind auch die beiden letztbesprochenen Fälle in dieser Formel inbegriffen.

Aus dieser Formel ergibt sich z. B., dass Isomere trotz des gleichen Molekulargewichts verschiedene Kpp. haben müssen, und von ihnen die dichteren höher sieden. Ferner, dass die LINEMANN'sche Regel, nach welcher von metameren Estern diejenigen mit mehr Kohlenstoffatomen im Alkoholradikal höher sieden sollen, nicht allgemeingültig sein kann. In gewissen Fällen zeigen sich etwas größere Abweichungen, meist in den niedrigsten Gliedern einer Reihe. Alsdann handelt es sich um sekundäre Verkettungen der Moleküle unter sich gemäß der VAN'T HOFF'schen Theorie. So treten AA. und SS. zu größeren Molekülkomplexen zusammen u. beeinflussen dadurch den Kp. Schließlich ergibt sich, dass nach der kinetischen Theorie der Gase $\frac{T}{T'} = \frac{M}{M'} \cdot \frac{V'^2}{V^2}$ ist, beim Vergleichen dieser Formel mit der oben gegebenen, dass die Geschwindigkeit der Moleküle am Kp. abhängt von der

Zahl der Atome in dem Molekül und der Zahl der Moleküle in der Einheit des Volums. Fünf Tabellen dienen zur Demonstration des Vorgetragenen. (Annales scientifiques de l'université de Jassy 1. 359—71. März.) Wox.

O. Boudouard, *Untersuchungen über die chemischen Gleichgewichte*. Die Arbeit ist ein zusammenfassender Bericht über eine Reihe von Unterss., welche Vf. in den C. r. d. l'Acad. des sciences und im Bull. Soc. Chim. Paris mitgeteilt hat, und über welche früher bereits im wesentlichen berichtet worden ist (vgl. C. 99. I. 406. 556. 916. 962; II. 10. 244. 516; 1900. I. 452. 749 und 1901. I. 244. 771. 875. 1350). Diese früheren Unterss. werden noch ergänzt durch eine Reihe von praktischen Anwendungen der umkehrbaren Rk.: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ auf die Erscheinungen beim Verbrennen der Kohlen, die Rkk. in den Hochöfen, Schmelzöfen und Kalköfen und auf die reduzierende Einw. der Kohle auf Metallverb. (vgl. C. 1901. I. 875). Die Kenntnis der Konstante $-21,4$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 1204; C. 1901. I. 244) gestattet die Bestimmung der CO_2 und des CO bei einer bestimmten Temperatur in einem Gasgemisch, welches bei der Einw. von CO_2 auf Kohle oder bei der Einw. der Luft auf Kohle entsteht. Praktisch entsteht bei Temperaturen unter 450° kein Kohlenoxyd, bei Temperaturen über 950° ist die *Umwandlung der Kohlen-säure in Kohlenoxyd* eine vollständige. (Ann. Chim. Phys. [7] 24. 5—85. Sept.) HESSE.

Gilbert N. Lewis, *Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge*. Der Vf. hat die Unters. mit der Absicht begonnen, den größeren Teil der aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik und aus empirischen Gesetzen abgeleiteten Formeln daraufhin zu prüfen, ob sie durch genau abgeleitete ersetzt werden können. Der Vorteil würde in der Erreichung einer großen Vereinfachung bestehen. Seinen Deduktionen legt der Vf. die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, das Gasgesetz $Pv = RT$ und das entsprechende für verd. Lsgg. zu Grunde. Für die aus der Gleichung von CLAUDIUS:

$$dp/dT = Q/(v_1 - v_2)T$$

durch Vernachlässigung von v_2 neben v_1 und unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Gasgesetzes für den Dampf abgeleitete vereinfachte Formel giebt der Vf. eine strenge Begründung. — Gleichungen von derselben Form und Einfachheit wie die angenäherten, lassen sich auch mit Hilfe einer neuen Größe herleiten, die der Vf. Fugazität nennt. Die Fugazität ψ eines vollkommenen Gases ist seinem Drucke und die einer vollkommenen Lösung dem osmotischen Drucke multipliziert mit dem Verteilungskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung gleich. Die exakten Gleichungen ergeben sich, wenn in die näherungsweise gültigen für den Dampfdruck die Fugazität eingesetzt wird. Für den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Fugazität ergeben sich Beziehungen von übereinstimmender Form; es läßt sich schließl. zeigen, daß diese Beziehung nicht auf die beiden erwähnten (Wärme- und Volum-)Energien beschränkt ist. Vielmehr lassen sich für die verschiedenen Energien Beziehungen ableiten, die die Abhängigkeit der Fugazität von der entsprechenden Intensitätsgröße der Energie in übereinstimmender Form zum Ausdruck bringen. Die Gleichung:

$$(dRT \ln \psi / dI)_{T, P'} = H$$

(I ist Intensitäts-, H die Kapazitätsgröße) bezeichnet der Vf. als das allgemeine Gesetz physiko-chemischer Vorgänge. Die Betrachtungen dehnt der Vf. noch im einzelnen auf den Einfluss der Oberflächenspannung und des elektrischen Potentials auf die Fugazität aus. Für die Bestimmung der letzteren aus dem Dampfdrucke giebt der Vf. eine Methode an, die in der Integration der genauesten empirischen Gleichung eines Gases zwischen dem betreffenden Drucke und dem Drucke Null

besteht. — Die obige Gleichung ist mit Bezug auf die Wärmeenergie nur erfüllt, wenn an Stelle der Entropie eine einfachere Funktion eingeführt wird, die für vollkommene Gase gleich der Entropie ist. In einer späteren Abhandlung wird der Vf. die für Systeme mit einem chemischen Stoff geltenden Gesetze an Gemischen studieren. (Z. physik. Ch. 3. 205—26. 22/8.) BÖTTGER.

F. A. H. Schreinemakers, *Dampfdrucke ternärer Gemische*. Theoretischer Teil: Fünfte Abhandlung. Der Vf. behandelt die Beziehung zwischen Dampfdruck und der Zus. eines Systems, in welchem drei Schichten auftreten können. Danach lassen sich die Erscheinungen bei der Dest. beurteilen. Bei der Dest. verhalten sich diese in gewisser Hinsicht wie ein reiner Stoff. Solange nämlich in der Retorte die drei Schichten noch vorhanden sind, bleibt bei konstanter Temperatur der Druck und bei konstantem Druck die Temperatur ungeändert und ebenso die Zus. des gebildeten Dampfes. Der weitere Verlauf hängt von den beiden Schichten ab, die nach dem Verschwinden der dritten übrig bleiben, und erfolgt nach der Verdampfungskurve eines der drei Phasensysteme. Besonders werden noch die Fälle erörtert, daß aus zwei Schichten die dritte Schicht und Dampf, resp. aus einer Schicht die beiden anderen und Dampf entstehen können. — IV. Einfluss von Fremdkörpern auf den Dampfdruck oder Siedepunkt binärer Gemenge. Der Vf. giebt die Ableitung für folgende Sätze: Die Dampfdruckserhöhung oder -erniedrigung eines binären Gemisches ist bei Zusatz einer dritten Komponente nicht allein von der Verteilung dieser, zwischen Fl. und Dampf, abhängig. So kann z. B. Dampfdruckerhöhung eintreten, wenn man nach Analogie bei reinen Stoffen aus der Verteilung der hinzugefügten neuen Komponente zwischen Fl. u. Dampf Erniedrigung des Dampfdruckes erwarten sollte. Dagegen zeigen binäre Gemische mit einem Maximum oder Minimum des Dampfdruckes das Verhalten einheitlicher Stoffe bei Zusatz eines neuen Stoffes. Die Sätze für die Änderung des Dampfdruckes bei konstanter Temperatur gelten auch für die Änderung des Kp. bei bestimmtem Drucke. Ein Fall, in welchem z. B. nicht die erwartete Kp.-Erhöhung eintritt, findet statt, wenn Na_2CO_3 zu Gemischen von W. u. A. gegeben wird, deren Alkoholgehalt einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Für den Zusatz eines dritten Stoffes zu einem binären Gemenge ergibt sich im allgemeinen: Wenn man bei konstantem Druck zu einem aus zwei Schichten bestehenden Gemisch einen neuen Stoff hinzufügt, welcher nicht im Dampf auftritt, so wird allein dann Siedepunkt erniedrigung eintreten können, wenn eine der Schichten eine solche Zus. hat, daß aus ihr der Dampf nebst der anderen Schicht gebildet werden kann, und wenn der neue Stoff in dieser letzteren Schicht weit löslicher ist als in der einen Schicht. Wird fortgesetzt. (Z. physik. Ch. 38. 227—55. 22/8. Leiden. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.)

BÖTTGER.

James Locke, *Über das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen*. II. *Abstufungen in den Eigenschaften der Alaune*. Vf. hat schon früher (Amer. Chem. J. 20. 581; C. 98. II. 573) die Ansicht ausgesprochen, daß bei der Vergleichung der einzelnen Elemente der Charakter ihrer Verbb. mehr berücksichtigt werden muß, und daß, besonders wenn mehrere Oxydationsstufen existieren, die Eigenschaften der Verbb. einer jeden Stufe durch das periodische System keine genügende Erklärung finden. Um ein Element in einem bestimmten Oxydationsgrade zu charakterisieren, ist es vor allem nötig, die physikalischen Eigenschaften seiner Verbb. zu bestimmen u. mit den entsprechenden Salzen anderer Elemente gleicher Wertigkeit zu vergleichen. Nur so läßt sich, wie Vf. meint, die Frage der chemischen Analogie entscheiden, und nicht, wie es häufig geschieht, durch Herbeiziehung teils unwesentlicher, teils unter ein anderes Gebiet fallender Eigenschaften.

Nach diesen Grundsätzen hat Vf. die Gruppe der Alaune vergleichend auf Löslichkeit und F. der einzelnen Glieder untersucht. Ausgeschlossen blieben die Salze der substituierten Amine und des Thalliums.

Löslichkeit in Wasser bei 25°. Die folgende Tabelle enthält die Löslichkeit der Alaune, ausgedrückt in Grammen Salz pro Liter W. Die Natriumalaune eignen sich ihrer großen Löslichkeit wegen nicht zu genauen Bestimmungen.

M ^{III}		M ^I = Na	K	NH ₄	Tl	Rb	Cs	
Al	Wasserfreies Salz .	—	72,3	91,9	75	18,1	4,7	
	Wasserhaltiges Salz	—	138,4	191,9	117,8	31,5	7,6	
Vd	Wasserfreies Salz .	—	—	316,9	256	57,9	7,7	
	Wasserhaltiges Salz	—	—	785	433,1	99,3	13,1	
Cr	Wasserfreies Salz .	—	125,1	107,8	104,8	25,7	5,7	
	Wasserhaltiges Salz	—	243,9	212,1	163,8	43,4	9,4	
Fe	Wasserfreies Salz .	{ Existiert }	{ Zers. sich }	441,5	361,5	97,4	17,1	
	Wasserhaltiges Salz	{ nicht }	{ mit W. }	1244	646	169,8	27,2	
In	Wasserfreies Salz .	} Existieren nicht			—	—	—	75,7
	Wasserhaltiges Salz	}			—	—	—	117,3

Die Tabelle zeigt, daß die Löslichkeit der Alaune eines dreiwertigen Metalls mit steigendem Atomgewicht der Alkalimetalle abnimmt, und daß die Löslichkeit der Alaune der dreiwertigen Metalle mit einem gegebenen einwertigen Metall von Al zu In, also mit steigendem Atomgewicht, zunimmt. Ausnahmen aber bilden im ersten Fall die Thallo-, im zweiten die Chromverb. Und wenn man die Löslichkeit der Alaune, ausgedrückt in Grammolekülen wasserfreien Salzes pro Liter, graphisch darstellt, einmal als Funktionen der Atomgewichte der einwertigen u. ein andermal als solche der dreiwertigen Metalle, so sieht man deutlich, daß man die Eigenschaften der Verb. nicht als eine Funktion der Atomgewichte der Elemente darstellen kann. Das zeigt sich hier auch darin, daß derselbe Grund, welcher die Eigenschaften der nur Metalle enthaltenden Alaune bestimmt, auch für die Salze des Ammoniums zutrifft, welches kein Atomgewicht besitzt. Dagegen zeigen vergleichende Zusammenstellungen, daß zwischen dem Molekularvolum der Alaune und ihrer Löslichkeit ein naher Zusammenhang existiert.

Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen. Die Löslichkeitsbestimmungen von 25–40° liefen keinen bestimmten Zusammenhang zwischen den verschiedenen Alaunen mit Rücksicht auf die einwertigen Metalle erkennen. Es zeigte sich nur, daß, je löslicher der Alaun eines bestimmten einwertigen Metalls bei 25° ist, um so schneller die Löslichkeit mit der Temperatur anwächst.

Schmelzpunkte. Die Bestimmung der FF. erlaubte, auch die Alaune des Kobalts, die Rubidium-Indium-, Kalium-Vanadium- und Kalium-Eisenverb. in die Unters. einzuziehen. Neu dargestellt wurden *Rubidiumkobaltalaun*, $\text{RbCo}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, und *Cäsiumkobaltalaun*, $\text{CsCo}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, durch elektrolytische Oxydation des Kobaltosulfats und Hinzufügung des entsprechenden Alkalisalzes. Beide Verb. bilden mkr. Oktaeder u. zers. sich bald beim Stehen unter Sauerstoffverlust. Die folgende Tabelle giebt die FF. der untersuchten Alaune. Natrium-Chrom- und Cäsium-Indiumalaune gaben keine genügenden Resultate.

	M ^{III} = Al	V	Cr	Fe	Co	In
M ^I = Na	63°	9°	—	—	—	—
K	91°	20°	89°	28°	—	—
Tl	91°	48°	92°	37°	—	—
NH ₄	95°	45°	94°	40°	—	36°
Rb	109°	64°	107°	53°	47°	42°
Cs	122°	82°	116°	71°	63°	—

Die Reihenfolge der Metalle ist mit geringen Ausnahmen, welche vielleicht durch Verunreinigungen bewirkt sind, dieselbe, wie in der Tabelle der Löslichkeit. Die graphische Darst. zeigt auch hier vollkommene Unregelmäßigkeit des Verhaltens bei den Chromverbb., so daß man die FF. der Alaune nicht als eine Funktion der Atomgewichte der Elemente betrachten kann, wenn man nicht annehmen will, daß die Chromalaune allein eine Ausnahme eines sonst gültigen Naturgesetzes bilden. (Amer. Chem. J. 26. 166—85. 30/8. Sheffield Laboratory of Yale University.)

FÄHRENHORST.

Louis Kahlenberg, *Die Theorie der elektrolytischen Dissociation im Lichte neuer Erfahrungen*. Die in zahlreichen Beispielen an nichtwässerigen Lsgg. beobachteten Abweichungen von dem Zusammenhang der Eigenschaft, den elektrischen Strom zu leiten, mit den abnormen aus Gefrier-, resp. Siedepunktsbestimmungen abgeleiteten Molekulargewichten, der bestehen sollte, wenn die die Erscheinungen bei wss. Lsg. zusammenfassende Theorie der elektrolytischen Dissociation auch auf erstere ausgedehnt werden darf, haben den Vf. zu einer experimentellen Prüfung der Grundlagen dieser Theorie an wss. Lsgg. in Gemeinschaft mit Arthur A. Koch u. Roy D. Hall geführt. Zu diesem Zwecke untersuchte Vf. die Leitfähigkeit der Lsgg. folgender Stoffe: NaCl, KCl, KJ, KClO₃, NaNO₃, KNO₃, AgNO₃, Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, MgSO₄, ZnSO₄, MnSO₄, CdSO₄, NiSO₄, CoSO₄, FeSO₄ und CuSO₄ bei 0° und den Verdünnungen $v = \frac{1}{4}$ —8192, sowie außer von der Mehrzahl dieser von MgCl₂, BaCl₂, HgCl₂ bei 95° und den Verdünnungen $v = \frac{1}{4}$ —2048. Andererseits wurde durch Gefrier- und Siedepunktsbestimmungen der Einfluß der Konzentration des gelösten Stoffes auf das Molekulargewicht bestimmt. Wenn die abnormen Molekulargewichte und die Leitfähigkeit für den elektrischen Strom mit der Dissociation in Zusammenhang stehen, so müssen die aus beiden Versuchsreihen berechneten Dissoziationsgrade innerhalb der durch die Versuchsfehler der Methode gegebenen Grenzen übereinstimmen. Bei nur qualitativer Übereinstimmung ist wenigstens eine gleichsinnige Änderung, bei zunehmender Verdünnung Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit und Abnahme des Molekulargewichts zu erwarten.

Die Messungen des Leitvermögens entsprechen dieser Erwartung in den erwähnten Fällen. Dagegen zeigen sich bei den Gefrierpunktsbestimmungen zum Teil recht erhebliche Ausnahmen. NaCl zeigt bei kleinen Konzentrationen gute Übereinstimmung der Dissoziationsgrade, bei höheren nimmt die Dissociation nach den Leitfähigkeitsmessungen mehr zu, als nach den kryoskopischen Beobachtungen. MgSO₄ zeigt recht erhebliche Unterschiede der Dissoziationsgrade, besonders für konzentriertere Lsgg. Dies trifft auch für die anderen Sulfate zu, die weiterhin die Eigentümlichkeit mehr oder weniger ausgesprochen zeigen, daß von kleinen zu großen Konzentrationen gehend, das Molekulargewicht ein Maximum durchläuft. Nach der Siedemethode zeigt NaCl mit zunehmender Konzentration abnehmende Werte des Molekulargewichts, die bei Lsgg. über 15% unter die Hälfte des berechneten Wertes sinken. Ganz analog verhalten sich KCl, KBr und KJ. Die Molekulargewichte von BaCl₂ und MgCl₂ nehmen ebenfalls ab bei zunehmender Konzentration und sinken für das letztere unter den dritten Teil des der Formel entsprechenden Wertes. Die für

HgCl₂ gefundenen liegen für Lsgg., die 3,341—52,59 g in 100 g W. enthielten, zwischen 310,1—423,1. Für KClO₃ wurde qualitative und für KNO₃ und AgNO₃ quantitative Bestätigung der Theorie gefunden, die Übereinstimmung war bei den Verss. nach der Siedemethode besser, als bei denen nach der Gefriermethode. Die Sulfate zeigen ein ähnliches Verhalten wie nach den Gefrierpunktsbestimmungen; die kleinsten Werte liegen jedoch meistens schon über den berechneten Molekulargewichten. Das Maximum ist viel deutlicher. Die mit Borsäure und Rohrzucker ausgeführten Bestimmungen ergaben für erstere fast konstante Werte, dagegen schwanken für Rohrzucker in Lsg. die 20,75, resp. 289,4 g in 100 g W. enthielten, die Werte zwischen 360 und 212.

In der an diese Angaben geknüpften Diskussion legt der Vf. dar, daß die ARRHENIUS'sche Theorie nicht ausreichend sei, um diese Beobachtungen zu umfassen, indem er als weitere Stützpunkte für seine Ansicht physiologische (The Journ. of Physical Chem. 4. 33; C. 1900. I. 750) u. thermochemische Beobachtungen, die Abweichung der starken Elektrolyte vom Verdünnungsgesetz und schliesslich den noch unaufgeklärten Zusammenhang zwischen dem Dissociationsvermögen und der Dielektrizitätskonstante heranzieht. Ein wichtiger Punkt, der bei den gezogenen Analogien zwischen dem Lösungs- und Verdampfungsvorgang nicht in Betracht gezogen ist, sei die von dem Lösungsmittel auf den zu lösenden Stoff ausgeübte Wirkung, welche die Ursache des sogenannten osmotischen Druckes sei. Der Vf. bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung: Über die Beziehung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel, die erfüllt sein muß, damit die Lsg. den elektrischen Strom leitet, sind wir noch ebenso im Unklaren, wie wir nicht wissen, warum gewisse feste Stoffe Leiter sind und andere nicht. Das Wesen der elektrischen Leitfähigkeit von Lsgg. u. Metallen ist im Grunde schliesslich nicht so verschieden, wie häufig angenommen wird. (The Journ. of Physical Chem. 5. 339—92. Juni. [Mai.] Madison. Laboratory of Physical Chemistry.)

BÖTTGER.

Paul Saurel, *Über die Verallgemeinerung der Clapeyron'schen Gleichung.* Der Vf. giebt einen Beweis für die Anwendbarkeit dieser Gleichung auf indifferente Punkte (Indifferente Punkte sind solche, welche — entsprechend den Gleichgewichtszuständen eines monovarianten Systems — eine stetige Reihe bilden.) bi- und multivarianter Systeme. (The Journ. of Physical Chem. 5. 393—400. Juni. [5/3.] New-York.)

BÖTTGER.

Paul Saurel, *Über die Phasenregel.* Der Vf. zeigt, daß der von WIND (Z. physik. Ch. 31. 390; C. 1900. I. 325) gegebene Beweis für die Phasenregel ein besonderer Weg zur Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen nach dem Vf. (The Journ. of Physical Chem. 5. 31; C. 1901. I. 661) ist. (The Journ. of Physical Chem. 5. 401—3. Juni. [2/4.] New-York.)

BÖTTGER.

Anorganische Chemie.

O. Tietze, *Krystallographische Untersuchungen einiger neuer chemischer Verbindungen.* (Darsteller: ROSENHEIM, MEYER, STEINHÄUSER). Die fünf isomorphen Körper krystallisieren tetragonal-sphenoidisch-hemiëdrisch aus wss. Lsgg. F. kann nicht angegeben werden, da schon bei gewöhnlicher Temperatur, sofort aber bei über 100° Zers. ohne Schmelzung eintritt. 1. CuCl·NH₄Cl·4(NH₄)₂S₂O₈, a : c = 1 : 0,631 327, mittlere negative Doppelbrechung. — 2. AgCl·NH₄Cl·4(NH₄)₂S₂O₈, a : c = 1 : 0,635 596, mittlere negative Doppelbrechung. — 3. CuBr·NH₄Br·4(NH₄)₂S₂O₈, a : c = 1 : 0,638 298, mittlere negative Doppelbrechung. — 4. AgBr·NH₄Br·4(NH₄)₂S₂O₈, a : c = 1 : 0,629 488, mittlere negative Doppelbrechung. — 5. CuJ·NH₄J·4(NH₄)₂S₂O₈, a : c = 1 : 0,634 146, gleichfalls mittlere negative Doppelbrechung. (N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 105—11.)

HAZARD.

Walther Hempel, *Über Kohlenoxysulfid*. COS dürfte zu den verbreitetsten vorkommenden Gasen gehören, jedoch fehlen quantitative Bestimmungen dieses Gases völlig. Nach KLASON, der J. pr. Chem. [N. F.] 36. 64 Darst. u. Eigenschaften des Gases beschrieben hat, werden 2080 g konz. reine Schwefelsäure mit 1000 ccm W. verd., nach dem Abkühlen 200 ccm einer gesättigten Rhodanammonlsg., 138 g Rhodanammon enthaltend, zugegeben u. nicht über 42° erhitzt. Das Rohgas wird durch zwei Waschflaschen mit Ätzkalilsg. (1 KOH : 2 W.), eine Flasche mit konz. Schwefelsäure und schließlich durch etwas Triäthylphosphin geleitet. Vf. verwendet dafür eine Mischung von 1 Tl. Triäthylphosphin, 9 Tln. Pyridin und 10 Tln. Nitrobenzol. Die Dämpfe dieser Fll. werden durch Abkühlung auf -10 bis 20° entfernt und das Gas schließlich mittels fester CO₂ und Ä. verflüssigt.

Das reine Kohlenoxysulfid hat einen ganz schwachen Geruch, es wirkt stark auf das Nervensystem. Schon nach dem Einatmen geringer Quantitäten bekommt man einen eingenommenen Kopf. Eine Maus starb nach kurzer Zeit in dem stark verd. Gas, das Blut derselben zeigte jedoch nicht die für Kohlenoxydgas charakteristische Abänderung der Absorptionsstreifen. Kritische Temperatur 105°, kritischer Druck 63 kg pro Quadratcentimeter, 1 g COS gab 1930 Kalorien, diese Zahl kann aber nur als ein für praktische Zwecke verwendbarer Annäherungswert angesehen werden. 1 ccm W. löst bei 13,5° u. 756 mm Barometerstand 0,8 ccm COS. Von einer Lsg. von 1 Tl. KOH in 2 Tln. W. mit dem gleichen Volum A. versetzt, löst 1 ccm 72 ccm COS. 1 ccm einer salzsauren CuCl₂-Lsg. absorbiert etwa 0,2 ccm COS. Mischungen von Luft und Kohlenoxysulfid sind noch explosiv, wenn in 100 Vol. der Mischung zwischen 11,9 und 28,5% Kohlenoxysulfid enthalten sind.

In einem Gemisch von Luft u. COS ist letzteres durch Verbrennung quantitativ bestimmbar. Die Kontraktion nach Absorption der gebildeten SO₂ und CO₂ durch KOH ist das 2½-fache des vorhandenen COS. In Gemischen mit H₂S u. CO₂ wird H₂S durch saure CuSO₄-Lsg. absorbiert, COS durch Glühen in CO u. S zers., das CO durch salzsaure CuCl₂-Lsg. und schließlich CO₂ durch KOH absorbiert. Das Volum der CO entspricht genau dem Volum des COS. (Z. f. angew. Ch. 14. 865 bis 868. 27/8.) Wox.

V. C. Butzureau, *Zur Darstellung der Metakieselsäure*. Orthokieselsäure ist von NORTON und ROTH (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 832; C. 97. II. 1096) dargestellt worden, indem sie gelatinöse Kieselsäure durch absol. Ä. und Bzn. anhydrierten. Durch Behandlung gelatinöser SiO₂ mit 90%igem A. hat Vf. das erste Anhydrid der Orthokieselsäure dargestellt. Dasselbe ist ein weisses, sehr feines und leichtes Pulver, das sich in verschlossener Flasche sehr gut hält. Der Glühverlust betrug in fünf Fällen 21,6—22,3%, theoretisch 21,68%. (Annales scientifiques de l'université de Jassy 1. 319—20. März. Jassy.) Wox.

J. A. Erving u. W. Rosenhain, *Die krystalline Struktur der Metalle*. Ausser der Mikrostruktur wurden von den Vff. namentlich auch die Veränderungen durch den Druck studiert. Ebene Flächen für die Unters. wurden entweder durch Polieren oder durch Erstarrenlassen auf Spiegelglas oder poliertem Stahl, beim Blei endlich auch durch Pressen frischer Schnittflächen gegen Spiegelglas oder polierten Stahl erhalten. Bei dem auf Glas erstarrten Cd, Pb, Sn und Zn tritt der Aufbau aus Krystallkörnern ohne Ätzung schon gut hervor, teils infolge von Gasausscheidungen längs der Grenzen der Körner, teils weil die Oberflächen der Körner nicht ganz in gleichem Niveau liegen. In den Legierungen (Pb + Sn, Cu + Ag, Pb + Bi u. a.) treten die Körnergrenzen der Komponenten beim Pressen ebenfalls gut hervor, das Pb scheint das Bi dabei manchmal poikilitisch zu umwachsen. Die Folgen des Pressens haben die Vff. u. Mikr. eintreten sehen, es bildeten sich bei allen Substanzen

(Pt, Au, Ag, Cu, Pb, Zu, Sn, Cd, Bi, Al, Fe, Ni, Stahl, Messing, Bronze u. anderen Legierungen) Verschiebungen in den Körnern, die zu Gleitstreifen führten, wie sie von MÜGGE und WILLIAMS bereits an verschiedenen Metallen nachgewiesen sind. Diese Gleitstreifen erscheinen nach den Vff. beim Fe speziell allemal, wenn die Elastizitätsgrenze überschritten wird; sie begleiten somit jede dauernde Deformation, so daß die Plastizität der Metalle an deren Gleitfähigkeit gebunden erscheint. Das „Fliesen“ der Metalle ist dem der Fl. vergleichbar, nur ist bei letzteren die Verschiebung der Teilchen an beliebig orientierte, bei ersteren an bestimmt orientierte Flächenscharen gebunden. Die Streifen entstehen in den Metallen zunächst nach jenen Gleitflächen, deren Trace annähernd senkrecht zur Druckrichtung liegt, bei weiterem Pressen erscheinen dann auch die anderen. Besonders scharf u. geradlinig wurden sie beobachtet an Pb u. Au, etwas gebogen bei Ag u. Fe. Sie verlaufen untereinander parallel nach einer oder mehreren Richtungen innerhalb desselben Krystallkorns, dessen Grenzen gerade dadurch noch besser hervortreten. Die Vff. nehmen an, daß durch die Gleitung eine andere Orientierung der Metallteilchen im allgemeinen nicht bewirkt wird, daß also Translation stattfindet, weil die Ätzfiguren auf solchen gepressten, streifig gewordenen Partien einheitlich orientiert sind, doch dürften (nach MÜGGE) Translations- u. Zwillingslamellen nach der Orientierung der Ätzfiguren kaum mit Sicherheit auseinanderzuhalten sein. Als sekundäre Zwillingslamellen fassen Vff. Lamellen an Cu, Ag, Au, Pb, Cd, Sn, Zn u. Ni auf. Es wird auf Zwillingsbildung daraus geschlossen, daß die Gleitbänder in streifenweis wechselnden Flächenteilen ihre Orientierung ändern, daß sie durch Druck entstanden sind daraus, daß sie in nicht beanspruchten Stücken von Cu, Ag, Au, Pb fehlten, auch bei geringerer Beanspruchung nicht hervortraten, wohl aber bei der Unters. nach starkem Hämmern.

Zum Schluss wird darauf hingewiesen, daß die Mikrostruktur der Legierungen vielleicht eine Erklärung für das eigentümliche Verhalten derselben hinsichtlich der Variation ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur an die Hand geben könnte. Es könnte nämlich durch die ungleiche Ausdehnung der beiden Komponenten eine innigere Berührung derselben bewirkt werden, und diese könnte die sonst eintretende Zunahme des Leitungswiderstandes mit der Temperatur zum Teil kompensieren oder gar in eine Abnahme verwandeln. (Phil. Trans. Roy. Soc. London A. 193 353—75; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 170—72. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

Pietro Spica, *Über die angebliche Veränderung der Eigenschaften des Aluminiums.* (Gaz. chim. ital. 31. II. 67—72. — C. 1901. II. 167.) ROTH.

E. Heyn, *Die Umwandlung des Kleingefüges bei Eisen und Kupfer durch Formänderung im kalten Zustande und darauf folgendes Ausglühen.* In kohlenstoffhaltigem Fe, welches neben Krystallkörnern von reinem Fe (sogen. Ferrit) solche der Verb. Fe_3O (Cementit) und ein fein lamellares Gemenge beider (Perlit) enthält, kann man Form, Größe und Anordnung der Körner durch Ätzung sichtbar machen (vergl. N. Jahrb. f. Mineral. 1900. I. 174), ebenso die durch Beanspruchung entstandenen Änderungen der Struktur verfolgen. Diese erscheinen an dem noch ziemlich plastischen Material deshalb von einigem Interesse, weil sie Ähnlichkeit mit denen in gepressten Gesteins- u. Eismassen aufweisen. Ein Rundeisen von Schienenstahl, welches k. zu einem Vierkantstabe von 29 mm Seitenlänge ausgeschmiedet war, zeigte die in den Diagonalen seines Querschnitts liegenden Ferritkörner nach der einen oder anderen dieser Diagonalen u. gleichzeitig parallel der Längsrichtung des Stabes, also plattenförmig, deformiert. In gewalztem Draht, dessen Körner in der Rand- wie in der Kernzone ursprünglich isometrisch entwickelt waren, erschienen diese nach dem Zerreißen in der Zerreibmaschine in der Zugrichtung stark gestreckt, ohne daß

das Volum der Körner merklich kleiner geworden wäre; letzteres war dagegen eingetreten, nachdem der Durchmesser des Drahtes durch Ziehen auf etwa $\frac{2}{3}$ verkleinert war; die Zahl der Körner war auf etwa das Vierfache gewachsen. Eine solche Zerteilung (neben Streckung) findet auch beim Kaltschmieden des Cu statt; die geätzten Schlißflächen lassen hier nach der Ätzung die vielfach verzweigten Trennungslinien bei starker Vergrößerung sehr gut erkennen, die Struktur erinnert an die Kataklaststruktur speziell kristalliner Kalke. — Bemerkenswert erscheint auch die Beobachtung, daß durch selbständiges Erhitzen auf 616° eine Teilung der gestreckten (und also vielleicht noch gespannten) Körner von gezogenem Eisendraht bewirkt wird, und daß selbständiges Erhitzen auf 950–970° sogar jede Spur der Streckung verwischt u. die Korngröße nun von der im ursprünglichen Draht ganz unabhängig geworden ist, indem die Körner größer oder kleiner ausfallen, je nachdem die Abkühlung von 950° langsamer oder schneller erfolgt (derartig erhitztes Fe erfährt durch nochmaliges Erhitzen auf 650° keine Strukturänderungen mehr). Gewalztes Cu wird durch Erhitzen auf 900° und langsames Abkühlen erheblich grobkörniger, und die durch Bearbeitung entstandenen Änderungen der Struktur verschwinden auch hier vollkommen. (Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingenieure 44. 15 SS. 1900; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 172–73. Ref. MÜGGE.)

HAZARD.

M. G. Levi, *Über die basische Energie des Silberoxyds in Lösung*. Das aus AgNO_3 mittels KOH bereitete Silberoxyd wurde abfiltriert, vom Kalium durch Auswaschen völlig befreit, noch feucht in einem mit destilliertem W. gefüllten Gefäß 14 Tage im Dunkeln unter öfterem Schütteln (am Lichte trüben sich seine Lsgg. bald) stehen gelassen, darauf filtriert und der Silbergehalt der Lsg. titrimetrisch mittels $\frac{1}{100}$ n.-Ammoniumsulfocyanat, sowie gewichtsanalytisch bestimmt. Darnach löst sich, entgegen den in die Litteratur übergegangenen Angaben von BINEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 41. 509), 1 Teil Ag_2O erst in etwa 15360 Tln. W. — Die Leitfähigkeitsbestimmung des Ag_2O , resp. AgOH geschah nach KOHLRAUSCH bei einer Temperatur von 25° in W., das eine Leitfähigkeit von 0,0053 besaß. In der folgenden Tabelle bedeutet v die Zahl der Liter, in denen das Molekulargewicht von AgOH gel., μ die molekulare Leitfähigkeit, m den Dissoziationsgrad, berechnet, indem als μ_{∞} die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen Ag (59,1) u. OH (170) = 229,1 gesetzt ist, und 100 k die Dissoziationskonstante, berechnet aus der OSTWALD'schen Formel $k = \frac{m^2}{v(1-m)}$ und mit 100 multipliziert.

v	μ	m	100 k
1783	88,79	0,387	0,013
3566	103,77	0,453	0,0105
7132	126,94	0,554	0,0097
14264	165,46	0,722	0,013

Nach diesen Zahlen ist das Silberhydroxyd nur in sehr starken Verdünnungen erheblich dissociiert, es ist danach eher eine schwache Base, es ist jedoch weit stärker als NH_3 und würde etwa zwischen dem Trimethylamin und dem Methyläthylamin stehen. (Gaz. chim. ital. 31. II. 1–3. 23/8. [Dezember 1900.] Padua. Allgemeines chem. Inst.)

ROTH.

Ed. Defacqz und M. Guichard, *Über die Bestimmung der spezifischen Wärme von Wolfram und Molybdän*. Mit einer reinen Probe von Wolfram (analytisch ermittelter Gehalt: 99,81–99,87% Wo) haben Vf. die spezifische Wärme bei ca. 100°;

ca. 260° und ca. 430° bestimmt und folgende Mittelwerte erhalten: C_{15}^{98} : 0,0340; C_{15}^{58} : 0,0366; C_{15}^{423} : 0,0375. Die spezifische Wärme des reinen Wo ist also etwas höher als von REGNAULT (Ann. Chim. Phys. [2] 73 und [3] 63) angegeben wurde; sie ändert sich mit der Temperatur. — Für Molybdän gab REGNAULT (Ann. Chim. Phys. [2] 73. 5) den Wert 0,07218 zwischen 0 und 100° an. Eine Probe mit einem Gehalt von 99,78% Mo ergab zwischen 93,25° und 444° eine spezifische Wärme von 0,070—0,076, also etwas höher als REGNAULT angegeben hatte. (Ann. Chim. Phys. [7] 24. 139—44. Sept.) HESSE.

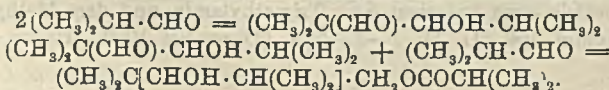
Organische Chemie.

O. Tietze, *Krystallographische Untersuchungen neuer (organischer) Verbindungen. 1,4-Dichlor-1,4-dinitrosocyclohexan*, $C_6H_8N_2O_2Cl_2$, F. 108,5°. Aus Ä. fast zentimetergroße, tiefblaue Krystalle. Monoklin (schlecht meßbar) 1,56794 : 1 : 1,60122, $\alpha c = 77^\circ 10' 40''$. Tafeln nach der Basis, mittlere positive Doppelbrechung. — *Di-p-dicyanbenzylamin*, $(CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2NH$, F. 105—106°. Aus Ä. 1—2 cm große, wasserklare, glänzende Krystalle. Triklin, 0,397417 : 1 : 0,750818, $bc = 111^\circ 56' 12''$, $ac = 135^\circ 39' 22''$, $ab = 76^\circ 29' 28''$. Dünne, nach der a-Axe gestreckte Tafeln nach der Basis. Aufserordentlich starke Doppelbrechung. (N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 111—16.) HAZARD.

Anton Lederer, *Über Einwirkung von Bariumhydroxyd und von Natrium auf einige Aldehyde*. Im Anschluß an die bisher im Laboratorium von Hofrat LIEBEN ausgeführten Unterss. über das Verhalten der Fettaldehyde gegen kondensierende Agenzien hat Vf. die Einw. von $Ba(OH)_2$ und von Na auf verschiedene Aldehyde studiert.

Kondensationsverss. mit $Ba(OH)_2$. Auf wss. Lsgg. von Acet- und Krotonaldehyd wirkt $Ba(OH)_2$ stark verharzend ein. Werden dagegen 25 g acetonfreier Isobutyraldehyd mit 15 g $Ba(OH)_2$ u. 30 g W. 14 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 150 erhitzt, so werden nahezu quantitativ Isobutyralkohol und Isobuttersäure gebildet. Dies ist der erste, beobachtete Fall, daß ein Aldehyd, der am α -C Wasserstoff enthält, analog der CANNIZARO'schen Rk. die Spaltung in Alkohol und Säure erleidet, und bestätigt damit die von LIEBEN (Monatshefte f. Chemie 22. 289; C. 1901. I. 1263) geäußerte Ansicht, daß jeder Aldehyd in Säure und Alkohol gespalten werden kann, falls es gelingt, die Aldolkondensation zu verhindern. — Wird Isovaleraldehyd entsprechend mit $Ba(OH)_2$ behandelt, so wird α -Isopropyl- β -isobutylakrolein (L. KOHN, Monatshefte f. Chemie 17. 126) gebildet.

Einw. von metallischem Na auf Isobutyraldehyd und auf Valeral. In acetonfreien Isobutyraldehyd wurde allmählich Na in linsengroßen Stücken eingetragen, bis keine Rk. mehr eintrat. Neben wenig Isobutyralkohol wurde ein Öl $C_{12}H_{24}O_3$, Kp_{17} . 135—137°, erhalten, das von BRAUCHBAR u. L. KOHN (Monatshefte f. Chemie 19. 16; C. 98. II. 416) beschriebene Oktoglykolisobutyrat darstellt, da es durch alkoh. KOH in den Glykol $C_8H_{12}O_2$ (F. 51—52°) und Isobuttersäure gespalten wird. Wahrscheinlich wird durch dem Aldehyd anhaftende Feuchtigkeit zunächst NaOH gebildet, das Aldol- und weiterhin Esterkondensation bewirkt:



Wird Isobutyraldehyd mit der der angewandten Menge Na (0,7 g auf 35 g Aldehyd) entsprechenden Menge NaOH (1,21 g) geschüttelt, so ist der Reaktionsverlauf der gleiche. — Bei der Einw. von metallischem Na auf Valeral wird das von

L. KOHN (Monatshefte f. Chemie 17. 146) beschriebene Polymere des Valerals gebildet, das nach noch unveröffentlichten Unterss. (s. folgendes Ref.) den Isovaleriansäureester des entsprechenden Glykols darstellt. (Monatshefte f. Chemie 22. 536 bis 544. 10/8. [25/4.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Hugo Rosinger, *Über Kondensationsprodukte des Isovaleraldehyds*. Durch Einw. von alkoh. KOH auf Isovaleraldehyd hat KOHN (Monatshefte f. Chemie 17. 126; 18. 203) drei Kondensationsprodukte erhalten, und zwar 1. den ungesättigten Aldehyd, $C_{10}H_{18}O$ ($K_{P_{18}}$. 84°), 2. Valeroaldol, $C_{10}H_{20}O_2$ ($K_{P_{18}}$. 120°) und 3. eine Verb. $(C_6H_{10}O)_x$ ($K_{P_{18}}$. 146°), deren Konstitution nicht aufgeklärt worden ist. REYCHLER (Bull. Soc. Chim. Paris 15. 970), der durch Erhitzen von Valeral mit K_2CO_3 dieselbe Verb. erhalten hat, erteilt ihr die Formel $C_{10}H_{20}O_2$. Vf. weist dagegen nach, daßs ihr die trimolekulare Formel $C_{18}H_{30}O_3$ zukommt, und daßs dieselbe den Isovaleriansäureester des Glykols, $C_{10}H_{22}O_2$ (Heptan-4-ol-3-methylol-2,6-dimethyl) darstellt.

Die Verb. $C_{15}H_{30}O_3$ wurde sowohl durch Einw. von alkoh. KOH als auch von K_2CO_3 auf Valeral dargestellt. Die beste Ausbeute (59,5 g aus 175 g Valeral) wurde bei vierstündigem Kochen des Aldehyds mit trockener Pottasche am Rückfluschkühler erhalten. — Durch Erhitzen der Verb. mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre konnte kein Acetylderivat erhalten werden. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH entstand neben Isovaleriansäure ein zähflüssiges Öl ($K_{P_{15}}$. 143°), das auf die Formel $C_{10}H_{22}O_2$ stimmende Analysenzahlen gab. Das Mol.-Gew. wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt und in allen Fällen auf die trimolekulare Formel stimmende Zahlen erhalten, während KOHN u. REYCHLER der dimolekularen Formel entsprechende Zahlen gefunden hatten. Das bei der Verseifung mit alkoh. KOH entstandene Öl $C_{10}H_{22}O_2$ konnte durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in ein *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{28}O_4$, übergeführt werden. Die abgespaltene Isovaleriansäure wurde quantitativ bestimmt und beträgt 1 Mol. auf 1 Mol. $C_{15}H_{30}O_3$. Gegen die Formel $C_4H_9 \cdot CHOH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2OCOC_4H_9$ spricht der negative Verlauf des Acetylierungsversuchs. Vf. liefs deshalb nach GRÖNWALD (Arch. d. Pharm. 228. 124) Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 auf die Verb. $C_{15}H_{30}O_3$ einwirken und konnte so zu dem *Monoacetylderivat*, $C_{17}H_{32}O_4$, gelangen. (Monatshefte f. Chemie 22. 545—60. 10/8. [17/5.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Julius Roesler, *Kondensation von α -Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd*. Vf. hat nach der von FRANKE (Monatshefte f. Chemie 21. 210. 1122; C. 1900. I. 1202; 1901. I. 502) angegebenen Methode α -Oxyisobutyraldehyd in größerer Menge dargestellt und mit Acetaldehyd kondensiert. Äquimolekulare Mengen der Aldehyde wurden in wss. Lsg. mit konz. Pottaschelsg. 3 Wochen lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Öl gab bei der Dest. in vacuo neben unverändertem α -Oxyisobutyraldehyd eine Fraktion $K_{P_{16}}$. 125—127°, die nach mehrtägigem Stehen über H_2SO_4 krystallisierte und dann auf die Formel $C_9H_{12}O_3$ stimmende Analysenzahlen gab. Weiße, obstartig riechende Krystalle, F. 70° (unscharf). Daßs in dieser Verb. der *Aldol*, $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$, und nicht ein prozentual gleich zusammengesetztes Polymeres des Oxyisobutyraldehyds vorliegt, geht daraus hervor, daßs dieselbe mit ammoniakalischer Silberlsg. Silber Spiegel giebt, und bei der Dest. unter gewöhnlichem Drucke ein ungesättigter Aldehyd entsteht. Mol.-Gew. her. 132, gef. (nach BLEIER u. KOHN) 129,5; 130,2. — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das *Diacetat*, $(CH_3)_2 \cdot C(OCOCH_3) \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. Ö!, $K_{P_{18}}$. 140°. Durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat und Sodalsg. wurde ein *Oxim*, $C_9H_{13}O_3N$, erhalten, das sich auch in vacuo nicht unzers. destillieren läßt. Die Reduktion des Aldols mittels Aluminiumamalgam in wss.-alkoh. Lsg. lieferte ein weder unzers. destillierbares, noch krystallisierendes Öl, das ein *Acetylderivat*,

$C_{10}H_{18}O_6$ (Kp.₁₆ 162—164°), gab. Wahrscheinlich ist letzteres die Diacetylverb. des Hexylglycerins, $(CH_2)_5 \cdot COH \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. (Monatshefte f. Chemie 22. 527 bis 535. 10/8. [9/5.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

G. Wyrouboff, *Über das Rubidiumracemat*. Vf. beschrieb Bull. Soc. franç. Minéral. 6. 58 ein Rubidiumracemat, welches wasserfrei in Pseudorhomboidern, je aus drei mehr oder weniger zweiaxigen Individuen bestehend, krystallisieren sollte. TRAUBE wies (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 10. 795) nach, daß dieses Salz aus einem Gemisch aus gleichen Teilen rechts- u. linksdrehendem Rubidiumtartrat besteht, und daß das Racemat mit 2 aq. in großen, monoklinen Krystallen krystallisiert. Vf. bestätigt jetzt TRAUBE's Befund. Das Rubidiumracemat, $C_4H_4O_6Rb_2 \cdot 2H_2O$, wurde unter 20° leicht in großen Tafeln erhalten. Leichte Spaltbarkeit nach (010) u. (20 $\bar{1}$). 0,9024 : 1 : 0,6323, $\alpha c = 91^\circ 42'$. (Bull. Soc. franç. Minéral. 24. 270—73.) HAZARD.

C. Martinotti und L. Cornelio, *Eisen- und Eisenammoniumcitrat*. (Forts. von Seite 626). Das grüne Eisenammoniumcitrat, das aus dem gewöhnlichen rotbraunen Eisentriammoniumcitrat durch Zusatz von Ammoniumcitrat oder auch nur von Citronensäure erhalten wird, ist als eine Mischung von Eisencitrat, $(C_6H_5O_7)_2Fe_2$, mit Ammoniumcitrat, $C_6H_5O_7(NH_4)_3$, und fast immer auch noch mit Citronensäure aufzufassen. Bei 160° beginnt es sich zu zers., es ist ärmer an Eisen, reicher an Citronensäure als das entsprechende rote Salz, und ist demzufolge seine Verwendung zu hypodermischen Injektionen schmerzhafter als die Benutzung des neutralen Salzes. — Ferro- und Ferroammoniumcitrat. Das Ferrocitrat, $C_6H_5O_7Fe + H_2O$, ein grünlichweißes Pulver, sl. in NH_3 , bildet mit diesem unter geringer Wärmeerw. ein nicht sehr beständiges Ammoniumsalz, $C_6H_5O_7 \cdot FeNH_4$, das sehr leicht durch Oxydation in das entsprechende saure Diammoniumferricitrat (l. c.) übergeht. (Forts. folgt.) (Boll. Chim. Farm. 40. 481—89. Juli. [Mai.] Turin.)

ROTH.

C. Ulpiani, *Optische Aktivität des Lecithins*. (Gaz. chim. ital. 31. II. 47—61. — C. 1901. II. 30. 193.)

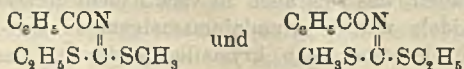
ROTH.

G. Lunge, *Untersuchungen über Nitrocellulose*. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 527—79. — C. 99. I. 1272; 1901. II. 34 u. 92.)

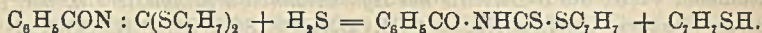
BÖTTGER.

Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson, *Über Acetyl- und Benzoylimidodithiokohlensäureester*. Behandelt man ein Thiourethan der Konstitution $-NHCS \cdot OR$ mit Alkali und Halogenalkyl, so entstehen Imidodithiokohlensäureester (WHEELER, BARNES, JOHNSON, DUSTIN, Amer. Chem. J. 24. 60. 189. 424; C. 1900. II. 583. 552. 1264). Analog verhalten sich die Acyldithiocarbaminsäureester, welche in alkoh. Lsg. mit Na-Alkoholat und Alkyljodid Acylimidodithiokohlensäureester liefern. Vff. haben nun nach dieser Methode eine Anzahl analoger Verbb. dargestellt, um zu sehen, ob durch Anwendung verschiedener Wege stereochemische Isomere entstünden. Sie gewannen z. B. Methyläthylbenzoylimidodithiocarbonat einerseits aus Natrium-methylbenzoylimidodithiocarbonat und Äthyljodid und andererseits aus Natriumäthylbenzoylimidodithiocarbonat und Methyljodid. In diesem aber wie in den anderen Fällen gelang es nicht, stereoisomere Acylimidodithiokohlensäureester zu erhalten.

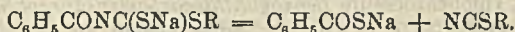
Bei der Behandlung von Acylimidodithiokohlensäureestern mit Aminen entstehen Merkaptan und Acylpseudothioharnstoffe. Bei Anwendung gemischter Ester entsteht eine Mischung von zwei Acylpseudothioharnstoffen, und beide Alkylgruppen werden zum Teil als Merkaptan abgespalten. Es scheint daher wahrscheinlich, daß die Ester Mischungen der beiden möglichen stereoisomeren Formen:



darstellen. Mit dieser Ansicht stimmt auch das Verhalten gegen HCl überein. Beim Erhitzen im H_2S -Strom geben die Ester Mercaptan ab unter B. von Acyldithiocarbaminsäureestern:



Experimenteller Teil. Die Darst. der Acylimidodithiokohlensäureester geschah zunächst durch Einw. von Na-Äthylat u. Halogenalkyl auf Acyldithiourethane in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Wurden hierbei Öle oder keine Rk. erhalten, so wurde versucht, das Urethan in wss. Alkalilsg. mit dem Halogenalkyl zu schütteln. In letzterem Fall trat besonders bei Anwendung von Na-Alkoholat eine teilweise Zers. der Urethane ein nach der Gleichung:



Acetylimidodithiokohlensäuredimethylester, $C_6H_5ONS_2 = CH_3CON : C(SCH_3)_2$, aus Natriummethylacetylimidodithiocarbonat und Methyljodid in alkoh. Lsg. hellgelbes Öl. Kp_{20} . 142–144°. — *Acetyldithiocarbaminsäureisoamylester*, $C_8H_{16}ONS_2 = CH_3CONHCS \cdot SC_2H_{11}$, aus Isoamylthiocyanat und Thioessigsäure, gelbe Platten, F. 84°. Liefert mit Isoamylbromid und Na-Äthylat *Acetylimidodithiokohlensäurediisomylester*, $C_{13}H_{22}ONS_2 = CH_3CON : C(SC_2H_{11})_2$, Öl, Kp_{20} . 193–200°, neben Thioessigsäure- und Thiocyan säureamylester. — *Benzoylimidodithiokohlensäuremethyläthylester*, $C_{11}H_{18}ONS_2 = C_6H_5CON : C(SCH_3)(SC_2H_5)$, entsteht aus Benzoylimidodithiokohlensäureäthylester und Methyljodid, oder aus dem Methylester und Äthyljodid mit Na-Äthylat in alkoh. Lsg. Öl, Kp_{20} . 224°. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Methyl- und Äthylmercaptan und eine Mischung der beiden Benzoylpseudothioharnstoffe, $C_6H_5CON : C(SCH_3)NHC_6H_5$ und $C_6H_5CON : C(SC_2H_5)NHC_6H_5$ (WHEELER und MERRIAM, l. c.). Mit konz. HCl reagiert der Methyläthylester unter B. von Benzoylthiolcarbaminsäuremethyl- u. äthylester. Der Benzoylimidodithiokohlensäuredimethylester liefert mit konz. HCl Mercaptan und Benzoylthiolcarbaminsäuremethylester. Analog reagiert der Diäthylester. — *Benzoylimidodithiokohlensäuredi-n-propylester*, $C_{14}H_{20}ONS_2 = C_6H_5CON : CS(C_3H_7)_2$, hellgelbes Öl, Kp_{20} . 238 bis 239°. — *Benzoyldithiocarbaminsäureisoamylester*, $C_{13}H_{17}ONS_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SC_2H_{11}$, aus Amylsulfo cyanid und Thiobenzoësäure. Gelbe Prismen aus verd. A., F. 48–49°. — *Benzoylimidodithiokohlensäureäthylbenzylester*, $C_8H_5CON : C(SC_2H_5)(SCH_2C_6H_5)$, sowie der entsprechende *Isoamylbenzylester* wurden nur als nicht zu reinigende Öle erhalten. — *Benzoylimidodithiokohlensäuredibenzylester*, $C_{22}H_{18}ONS_2 = C_6H_5CO \cdot ON : C \cdot (SCH_2C_6H_5)_2$, aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester, Benzylchlorid und Natriumäthylat, farblose Nadeln aus A., F. 97°, welche nach Rosen oder Nelken riechen. — *Benzoyldithiocarbaminsäure-p-nitrobenzylester*, $C_{16}H_{13}O_3N_2S_2 = C_6H_5CO \cdot NHCS \cdot SCH_2C_6H_4NO_2$, entsteht aus p-Nitrobenzylrhodanid u. Thiobenzoësäure beim Erwärmen in Bzl. Gelbe Nadeln aus A. F. 155–156°. Der entsprechende *p-Brombenzylester* bildet ein feinkristallinisches, gelbes Pulver vom F. 126° und liefert mit Benzylchlorid und Na-Äthylat ein Öl, welches nicht fest wurde. — *Benzoylimidodithiokohlensäurebenzyl-p-nitrobenzylester*, $C_{22}H_{18}O_3N_2S_2 = C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)(SCH_2C_6H_4NO_2)$, bildet, aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester u. p-Nitrobenzylchlorid dargestellt, Nadeln vom F. 84–85°. Aus Benzylchlorid und dem p-Nitrobenzylester wurde nur ein nicht fest werdendes Öl erhalten. — Das, wie früher beschrieben, aus Rhodanäthylacetat und Thiobenzoësäure entstehende *Benzoyldithiocarbaminsäureäthylacetat*, $C_6H_5CO \cdot NHCS \cdot SCH_2COOC_2H_5$, ist kein Senföl. Es bildet gelbe Platten aus A. vom F. 128°. Mit Natriumäthylat u. Äthylchloracetat entsteht *Benzoylthioglykolsäureäthylester*, $C_6H_5CO \cdot SCH_2COOC_2H_5$. — *Benzoylimidodithiokohlensäurebenzylesteräthylacetat*, $C_{10}H_{10}O_3NS_2 = C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)(SCH_2COOC_2H_5)$, wird erhalten aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester, Chloressigsäure-

äthylester u. Natriumäthylat. Farblose Prismen aus A., F. 79°. Aus Benzylchlorid und dem Benzoyldithiourethanäthylacetat in alkoh. Lsg. wurde nur ein Öl erhalten. Schüttelt man aber die beiden Verb. in wss. alkal. Lsg., so entsteht das Na-Salz einer isomeren Verb., des α -Derivats des *Hydroximmtsäureäthylesters u. der Benzoyldithiocarbaminsäure*, $C_{19}H_{19}O_3NS_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SCH(CH_2C_6H_5)COOC_2H_5$, gelbe Prismen aus A., F. 79°. Der Körper hat denselben F. wie das Äthylacetat, eine Mischung beider schm. aber bei 63°, ein Beweis, dafs die Verb. nicht identisch, sondern isomer sind. Das Na-Salz des α -Derivats bildet gelbe Prismen, welche sich über 100° zers.

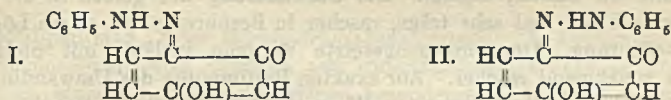
Aus Chloressigsäurephenylester und Kaliumthiocyanat entsteht *Thiocyanessigsäurephenylester*, $C_6H_5O_2NS = NCS \cdot CH_2COOC_6H_5$, Platten aus A., F. 28—32° unscharf. Liefert mit Thiobenzoësäure *Benzoyldithiocarbaminsäurephenylacetat*, $C_{16}H_{13}O_3 \cdot NS_2 = C_6H_5 \cdot CONHCS \cdot SCH_2COOC_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 127—129°. Mit Benzylchlorid in alkoh. Lsg. entstehen nur ölige Prodd. — Das α -Derivat des *Propionsäureäthylesters und der Benzoyldithiocarbaminsäure*, $C_{13}H_{15}O_3NS_2 = C_6H_5CO \cdot NHCS \cdot SCH(CH_3)COOC_2H_5$, bildet gelbe Prismen, F. 144—145°. Aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester u. α -Brompropionsäureäthylester entsteht das α -Derivat des *Propionsäureäthylesters und des Benzoylimidodithiokohlensäurebenzylesters*, $C_{10}H_{20}O_3NS_2 = C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)[SCH(CH_3)CO_2C_2H_5]$, Prismen, F. 73 bis 74°. Versucht man, es aus dem obigen α -Derivat und Benzylchlorid in alkoh. Lsg. darzustellen, so entsteht eine Verb. vom F. 105—106°. Ob der Unterschied durch Verunreinigung der letzteren Verb. oder durch Isomerie beider Verb. verursacht ist, konnte nicht entschieden werden. — *Benzoyldithiocarbaminsäurephtalimidoäthylester*, $C_6H_5CO \cdot NHCS \cdot SCH_2CH_2N(CO)_2C_6H_4$, bildet gelbe Nadeln aus Chlf., F. 178—182°, wl. in A. Liefert mit Benzylchlorid und Na-Äthylat *Benzoylimidodithiokohlensäurephtalimidoäthylbenzylester*, $C_{21}H_{20}O_3N_2S_2 = C_6H_5CON \cdot C(SCH_2C_6H_5) \cdot [SCH_2CH_2N(CO)_2C_6H_4]$, Nadeln aus A. F. 119—120°. — *Äthyl-I'-thiocyanbenzol*, $C_6H_5NS = C_6H_5CH(SCN)CH_3$, aus Bromäthylbenzol und Kaliumthiocyanat, Öl, Kp_{760} . 157—159°. Liefert mit Thiobenzoësäure kein Benzoyldithiourethan, sondern eine farblose Verb. vom F. 136—137°, unl. in Alkali. — *Desylthiocyanat*, $C_{16}H_{11}ONS = C_6H_5COCH(SCN)C_6H_5$, aus Bromdesoxybenzoin und alkoh. Kaliumthiocyanat, bildet Prismen aus A., F. 110—111°. Liefert mit Thiobenzoësäure eine in Alkali unl. Verb. vom F. 137°, aber kein Acyldithiourethan. — *I'-m-Xylylthiocyanat*, $C_6H_5NS = C_6H_4(CH_3)CH_2SCN$, aus m-Xylylbromid und Kaliumthiocyanat, Öl, Kp_{12} . 147°. Reagiert mit Thiobenzoësäure unter B. von *Benzoyldithiocarbaminsäure-m-xylylester*, $C_{16}H_{18}ONS_2 = C_6H_5CO \cdot NHCS \cdot SCH_2C_6H_4CH_3$, gelbe, nadelförmige Prismen, F. 93—94°, wl. in k., ll. in h. A.

Aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester, Na-Äthylat und m-Xylylbromid entsteht glatt *Benzoylimidodithiokohlensäurebenzyl-m-xylylester*, $C_{23}H_{21}ONS_2 = C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)(SCH_2C_6H_4CH_3)$, farblose Krystalle aus A., F. 97—98°. Dasselbe Prod. entsteht auch aus Benzoyldithiocarbaminsäure-m-xylylester u. Benzylchlorid in wss. alkal. Lsg. In alkoh. Lsg. wurde die Verb. nicht rein erhalten, doch konnte die Verunreinigung nicht bestimmt werden. — *Metaxylylmerkaptan*, $C_8H_{10}S = CH_3C_6H_4CH_2SH$, farbloses, widerlich riechendes Öl vom Kp_{760} . 215—217°, liefert mit Benzylchlorid *Metaxylylbenzylsulfid*, $C_{16}H_{18}S = CH_3C_6H_4CH_2SCH_2C_6H_5$, Öl, Kp_{15} . 193—196°. — *Benzoylimidodithiokohlensäuredixylylester*, $C_{24}H_{22}ONS_2$, entsteht leicht in alkoholischer Lösung, farblose Prismen aus Alkohol. F. 89,5—90°. — *Mesitylthiocyanat*, $C_{10}H_{11}NS = (CH_3)_2C_6H_3CH_2SCN$, entsteht aus Mesitylbromid und alkoholischem Kaliumthiocyanat. Platten aus verdünntem Alkohol, F. 58°. Mit Thiobenzoësäure bildet es *Benzoyldithiocarbaminsäuremesitylester*, $C_{17}H_{14}ONS_2 = C_6H_2CONHCS \cdot SCH_2C_6H_3(CH_3)_2$, gelbe Platten aus A., F. 114,5°. *Benzoylimidodithiokohlensäurebenzylmesitylester*, $C_{24}H_{22}ONS_2 = C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)(SCH_2$

C₆H₃(CH₃)₂), entsteht leicht aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester, Mesitylbro-
mid und Na-Äthylat oder aus dem Mesitylester u. Benzylchlorid in wss.-alkal. Lsg.
In alkoh. Lsg. liefern letztere beiden Verbb. nur geringe Mengen Öl, während viel
Urethan unverändert bleibt. Der Ester krystallisiert aus A. in Prismen vom F. 117,5°.
(Amer. Chem. J. 26. 185—206. 30/8. [22/4.] New-Haven, Conn. Sheffield Laboratory
of Yale University.)

FÄHRENHORST.

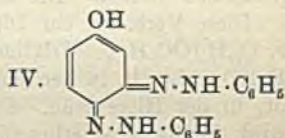
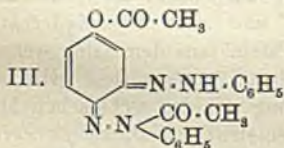
W. R. Orndorff und E. D. Thebaud, *Über die beiden Modifikationen des Benzol-4-azoresorcins und die Konstitution der Oxyazoverbindungen.* Aus dem Verhalten des Diacetylbenzol-4-azoresorcins bei der Reduktion schlossen GOLDSCHMIDT und POLLAK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1342), daß das Benzol-4-azoresorcins nicht eine Oxyazoverbindung, sondern ein Chinonhydrazon, und zwar ein o-Chinonderivat sei. Wenn diese Ansicht richtig ist, müssen zwei stereoisomere Formen folgender Konstitution möglich sein.



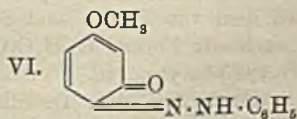
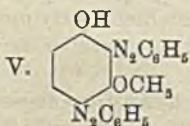
WILL und PUKALL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1119) haben nun zwei Modifikationen des Benzol-4-azoresorcins vom F. 161° und 170° erhalten, welche sehr leicht ineinander übergehen. Vf. suchen die Stereoisomerie dieser beiden Formen nachzuweisen. Sie zeigen, daß die Verschiedenheit nicht auf einem Gehalt an Krystallwasser oder -alkohol beruht, und daß beide Modifikationen sehr wahrscheinlich die gleiche Molekulargröße besitzen.

Die Stereoisomerie zeigt sich auch in den Derivaten des Benzol-4-azoresorcins. Das Diacetylprod. liefert beim Umkrystallisieren aus 35%igem A. eine rötlichgelbe Modifikation vom F. 106° und aus konz. A. eine gelbe vom F. 104°. Analog liefert der Monoäthylester aus konz. A. bräunlichrote Nadeln vom F. 87°, aus verd. A. lange, gelbrötliche Krystalle vom F. 88°.

Diacetylbenzol-4-azoresorcins reagiert in Eg.-Lsg. mit Phenylhydrazin unter B. eines *Diacetylbisphenylhydrazons* der Konstitution III., dunkelrote Krystalle aus Bzl., F. 163°. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH entsteht das entsprechende *Bisphenylhydrazon* des Oxychinons der Konstitution IV.



Es bildet dunkelrote Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 160°, l. in Bzl., Ä, Chlf., A., alkoh. KOH und HCl. Die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist rötlichbraun. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Anilin und wahrscheinlich 1,3,4-Diamidophenol. Letzteres konnte seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht isoliert werden. Verss., den o-Monomethyläther des Benzol-4-azoresorcins zu bereiten, aus



Resorcinnomonomethyläther und Diazobenzolchlorid führten zur B. des *Monomethyläthers des Resorcindisazobenzols* der Konstitution V., kurze, rote Nadeln, F. 189 bis

190°. Der von WILL aus Benzol-4-azoresorcin, Methyljodid und KOH dargestellte *Monomethyläther* hat jedenfalls die Konstitution VI. und schm. bei 123°, nicht bei 114°, wie WILL angegeben. (Amer. Chem. J. 26. 159—66. 30/8. Cornell University. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

W. O. Rabe, *Über die physikalische Isomerie des Thallopikrats*. Bei der Herstellung des Thallopikrats scheiden sich zunächst feine, gelbe Nadelchen aus, die nach längerem Stehen in Berührung mit dem Lösungsmittel in rote Krystalle übergehen. Die Zus. des gelben und roten Pikrats ist dieselbe. Dagegen haben sich folgende Unterschiede ergeben. Die Dichte der gelben Form ist bei 17° 2,993, die der roten 3,164, erstere sind triklin (nahe monoklin), letztere monoklin hemimorph. Mit dem rhombisch krystallisierenden Kaliumpikrat sind beide Modifikationen nicht isomorph, was sich außer aus der Verschiedenheit der Gestalt aus der Unfähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, ergibt. Die Umwandlung der gelben in die rote Form erfolgt unterhalb 50° und sehr träge, rascher in Berührung mit einem Lösungsmittel und bei Belichtung. Der entgegengesetzte Vorgang verläuft mit Steigerung der Temperatur zunehmend rascher. Zur exakten Bestimmung des Umwandlungspunktes wurden Löslichkeitsbestimmungen in W. und Methylalkohol gemacht, aus denen sich übereinstimmend Gleichheit der Löslichkeit beider Formen bei 46° ergibt. (Z. physik. Ch. 38. 175—84. 22/8. München. Chem. Lab. d. Kgl. Mineral. Inst.) BÖTTGER.

E. Brezina, *Über die Alkylierung des Oxyhydrochinons*. In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Vf. den Verlauf der Einw. von Jodäthyl und Kali auf Oxyhydrochinontriacetat (vgl. S. 280). Die Alkylierung geschah in der üblichen Weise, nur dafs dem mit A. überschichteten Triacetat ausser der zur Alkylierung noch die zur Verseifung des Acetats notwendige Menge wss.-alkoh. KOH zugefügt wurde. 630 g Acetat gaben mit C_2H_5Br 340 g, 1100 g Acetat mit C_2H_5J 470 g kaliunl. Öl. Bei der Dest. des kaliunl., stark gelb gefärbten Öles im Vakuum (20 mm) geben zwischen 150—200° ca. $\frac{2}{3}$ desselben über. Bei 200° beginnt Zers. u. wurde deshalb die Dest. unterbrochen.

I. Destillationsrückstand. Beim Stehen, bezw. beim Aurühren mit A. scheiden sich aus dem Destillationsrückstand Krystalle aus, die identisch sind mit Krystallen, die sich bei einer Alkylierungspartie schon vor der Dest. aus dem kaliunl. Öle ausgeschieden hatten. Die Ausbeute betrug 2,5, bezw. 2,7% des Ausgangsmaterials. Diese Verb. ist ein Diphenylderivat, und zwar *Dioxyhydrochinonhexaäthyläther*, $C_{12}H_{14}(OC_2H_5)_6$. Triklone (v. LANG) Tafeln (aus dem Öle), weisse Nadeln (aus A.), F. 100—102°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wird mit konz. H_2SO_4 rot, in der Hitze grün. Durch Behandlung mit der sechsfachen Menge HJ (D. 1,7) wird die Verb. entäthoxyliert, und es entsteht ein *Dioxyhydrochinon*, das nicht mit dem von BARTH und SCHREDER (Monatshefte f. Chemie 4. 176; 5. 589) dargestellten δ -Hexaoxydiphenyl identisch zu sein scheint. Während letzteres glatt ein Acetylprod., F. 172°, giebt, erhielt Vf. durch Kochen des Dioxyhydrochinons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zwei Verbb.: Prod. A, wl. in A., F. 240 bis 245°; Prod. B, l. in A., F. 169—172°. Die Ausbeute an Prod. B ist gröfser, als die an Prod. A. Prod. B ist *Hexaacetyldioxyhydrochinon*, $C_{12}H_4(OC_2H_3O)_6$, u. ist wahrscheinlich mit dem von BARTH und SCHREDER dargestellten Acetylprod. identisch. Prod. A ist nach der Formel $C_{12}H_4O(OC_2H_3O)_4$ zusammengesetzt u. ist wahrscheinlich *Tetraacetyldiphenylenoxyd*.

II. Destillat. Aus dem Destillate wurde durch Ausfrierenlassen der Oxyhydrochinontriäthyläther gewonnen, der auf diese Weise nicht vollständig isoliert werden kann. Das abgesaugte Öl wurde wieder im Vakuum (15 mm) destilliert. Aus der Fraktion F. 130—135° schieden sich monokline (v. LANG) Tafeln, F. 68—70°,

aus, die sich als Hydrochinondiäthyläther erwiesen. Aus den Fraktionen F. 145 bis 150° konnten durch Ausfrierenlassen weitere Mengen Oxyhydrochinontriäthyläther gewonnen werden, während aus den Fraktionen F. 155—165° noch ein neuer Körper isoliert werden konnte. In den einzelnen Fraktionen wächst der Gehalt an Carbonsäurestoff mit dem Kp., während der Äthoxylsauerstoff abnimmt, die Elementarzus. aber ziemlich gleich bleibt. Dies deutet auf immer stärkere B. von Pseudoäthern hin. Durch HNO_3 , Br, NH_4OH konnten aus den Fraktionen keine festen Derivate isoliert werden. — Die aus den Fraktionen F. 155—165° durch wiederholtes Ausfrierenlassen und Absaugen bei immer höherer Temperatur isolierte Verb. zeigte die Zus. eines *Äthoxyhydrochinontriäthyläthers*, $\text{C}_8\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Krystalle, F. 31—32°, Kp.₁₈. 157—160°. Durch Einw. von Br in eisessigsaurer Lsg. entsteht ein Bromprod., F. 65—67°, dessen Analysenzahlen annähernd auf Dibromäthoxyhydrochinontriäthyläther, $\text{C}_8\text{Br}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, stimmen. (Wird fortgesetzt.) (Monatshefte f. Chemie 22. 590—600. 10/8. [23/5.*] I. Chem. Lab. Univ. Wien.)

ALEXANDER.

Otto Hönigschmid, *Über Tetrahydrodiphenylenoxyd*. Da Diphenylenoxyd eine gegen die verschiedenartigsten Agenzien sehr widerstandsfähige Verb. ist, Hydrofurankörper dagegen einer Ringsprengung keinen besonderen Widerstand entgegensetzen, hat Vf. Hydroprodd. des Diphenylenoxyds dargestellt und deren Verhalten gegen verschiedene Agenzien untersucht. Das Diphenylenoxyd wurde nach der von GALEWSKY (LIEBIG'S ANN. 264. 189) angegebenen Methode durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd dargestellt. Die Fraktion 280—300° enthält das Oxyd (F. 81°).

Tetrahydrodiphenylenoxyd, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$. B. 60 g Na werden schnell in die Lsg. von 20 g Diphenylenoxyd in 120 ccm absol. A. eingetragen und, sobald die Rk. nachläßt, frischer siedender A. zugesetzt. Schweres, farbloses, auch bei —16° nicht erstarrendes Öl, Kp. 268—269°, ll. in den gebräuchlichen Solvenzien, unl. in W., aus der rot gefärbten Lsg. in konz. H_2SO_4 scheidet sich auf Zusatz von W. blauviolett Öl aus. Bei Anwendung geringerer Mengen Na entsteht ein nicht konstant siedendes Öl, das in einer Kältemischung zu einem Krystallbrei erstarrt. Der flüssig bleibende Anteil ist Tetrahydrodiphenylenoxyd, die Krystalle (F. 43°) sind wahrscheinlich ein Gemisch von Diphenylenoxyd und einem festen Dihydroprod. — Durch Vereinigung konz. Lsgg. der Komponenten entsteht die *Pikrinsäureverbindung des Tetrahydrodiphenylenoxyds*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_3$. Orangefelbe Nadeln, F. 91°.

Verhalten des Tetrahydrodiphenylenoxyds gegen oxydierende Agenzien. Überschüssige, 5%ige KMnO_4 -Lsg. regeneriert Diphenylenoxyd. — Durch einstündiges Erhitzen von 5 g Tetrahydrodiphenylenoxyd mit 50 g geschm. KOH entsteht eine in W. fast vollkommen l. Schmelze. Aus der Lsg. scheidet sich beim Ansäuern ein beim Erkalten erstarrendes Öl aus, Kp.₁₄. 145°, Kp.₉₀. 275°, F. 56°. Die Zus. desselben entspricht der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$. Vf. hält diese Verb. für o-Oxydiphenyl, das von GRAEBE (LIEBIG'S ANN. 284. 319) durch Erhitzen der Salze der 2,2'-Oxydiphenylcarbonsäure mit Kalkhydrat und von HIRSCH (DRP. 58001) aus o-Aminodiphenyl dargestellt worden ist. Ersterer giebt F. 53°, letzterer F. 67° an. Vf. stellte deshalb o-Oxydiphenyl nach den beiden Methoden an u. fand in beiden Fällen F. 56°. Den gleichen F. zeigt ein Gemisch der aus dem Tetrahydrodiphenylenoxyd erhaltenen Verb. mit auf andere Weise dargestelltem o-Oxydiphenyl. Die Identität wurde außerdem durch Darst. von o-Oxydiphenylacetat, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, festgestellt. Farblose Nadeln (aus PAe.), ll. in den meisten Solvenzien. — Wird o-Oxydiphenyl mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ unter Druck einer 8 cm langen Hg-Säule auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht o-Oxydiphenyläthyläther, $\text{C}_8\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$. Glasglänzende Prismen (aus PAe.), Kp. 276°, F. 34°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg.; unl. in W. — Auf analoge Weise entsteht o-Oxydiphenylmethyläther, $\text{C}_8\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$.

Glasglänzende Prismen (aus PAe.), Kp. 274°, F. 29°. Die geschmolzene Substanz erstarrt in langen, flachen Tafeln.

BAMBERGER und LODTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 843) haben Tetrahydrodiphenyl und andere hydrierte KW-stoffe durch Addition von Br und Abspaltung von HBr mittels alkoh. KOH in weniger hydrierte KW-stoffe übergeführt. Durch entsprechende Behandlung des Tetrahydrodiphenylenoxyds erhielt Vf. in geringer Ausbeute ein Öl (Kp. 278°), das wahrscheinlich als Dihydrodiphenylenoxyd anzusehen ist.

Über die Struktur des Tetrahydrodiphenylenoxyds sollen weitere Vers. Aufklärung verschaffen.

Im Anschluß an die Unterss. des Diphenylenoxyds hat Vf. auch das Verhalten der analogen Dinaphtylen- und Phenylennaphtylenoxyde studiert. Zur Darst. des α -Naphtylenphenylenoxyds verfuhr Vf. genau nach den Angaben von v. ARX (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13, 1726) u. erhielt eine Verb. (F. 178—179°), die völlig mit dem vom genannten Autor beschriebenen α -Naphtylenphenylenoxyd übereinstimmte. Durch Eintragen von 25 g Na in die sd. Lsg. von 15 g des Oxyds in 250 g absol. Amylalkohol wurde diese Verb. reduziert. Das Reduktionsprod. gab Analysenzahlen, die nicht auf ein Hydronaphtylenphenylenoxyd, $C_{16}H_{16}O$, sondern auf die Formel $C_{20}H_{20}O$ stimmten, die einem *Oktahydrodinaphtylenoxyd* entsprechen würde. Farblose, schwach bläulich fluoreszierende Nadeln (aus A.), F. 128°. Vf. analysierte deshalb auch das ursprüngliche Oxyd, das ebenso, wie die aus demselben dargestellte Pikrinsäureverb. (F. 172°), auf α -Dinaphtylenoxyd stimmende Zahlen gab. α -Dinaphtylenoxyd, das durch Dest. von α -Naphtol mit Bleioxyd dargestellt worden war, gab bei der Reduktion das gleiche Hydroprod. Vf. glaubt, daß α -Naphtylenphenylenoxyd mit α -Dinaphtylenoxyd identisch sei, und beabsichtigt, durch weitere Unterss. die Widersprüche zwischen den Angaben von v. ARX und seinen Versuchsergebnissen aufzuklären. (Monatshefte f. Chemie 22, 561—76. 10/8. [23/5.*] Lab. der deutschen Univ. Prag.)

ALEXANDER.

Enrico Rimini, *Über eine neue Reaktion der Aldehyde*. (Gaz. chim. ital. 31. II. 84—93. — C. 1901. II. 99.)

ROTH.

F. Angelico und S. Fanara, *Untersuchungen über die Nitrohydroxylaminsäure*. (Vergl. ANGELI, Chem.-Ztg. 20, 176; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 5, 120; 10, I. 249; Gaz. chim. ital. 27, II. 357; 30, I. 593; C. 96, I. 799, 843; 97, II. 1093; 1900, II. 362; 1901, I. 1192.) I. Salze der Säure. Das Dinatriumsalz, $Na_2N_2O_8$, erhält man in reinerer Form; aber mit geringerer Ausbeute als nach ANGELI (l. c.), wenn man statt des Äthylnitrats Salpetersäuremethylester in methylalkoh. Lsg. verwendet. Das Kaliumsalz, $K_2N_2O_8$, in der früher (l. c.) beschriebenen Weise bereitet, ist ein krystallinisches, weißes Pulver, sl. in W. Ag-, Hg-, NH_4 - und N_2H_5 -Salze ließen sich nicht isolieren. Das Ca-Salz, aus der verd. abfiltrierten Lsg. von 2 g des Na-Salzes mittels 4,5 g einer 25%ig. $CaCl_2$ -Lsg. dargestellt, bildet durchscheinende Kryställchen der Zus. $CaN_2O_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$, swl. in W., mit Mineralsäuren und auch mit Essigsäure sich zers., die auch bei 125° noch $\frac{1}{2}H_2O$ enthalten. Das Sr-Salz, $SrN_2O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$, feine Krystalle, analog wie das Ca-Salz bereitet, entspricht noch bei 100—120°, der Formel $SrN_2O_8 + H_2O$. Das Ba-Salz, $BaN_2O_8 + H_2O$, verliert bei 115° sein Krystallwasser. Das ihm ähnliche Cd-Salz, $CdN_2O_8 + H_2O$, aus dem entsprechenden Na-Salz mittels $CdSO_4$ erhalten, verliert bei 110° sein Krystallwasser unter geringer Zers., die bei 180° stärker wird u. bei 200° vollständig in $CdO + 2NO$ eingetreten ist. Das Pb-Salz, PbN_2O_8 , mittels Bleinitrat bereitet, l. in überschüssigem Na-Salz, ist wenig stabil und zers. sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das aus der konz. wss. Lsg. des K-Salzes mittels über-

schüssiger Cernitratlsg. gewonnene Cer-Salz erwies sich als ein höchst unbeständiges, basisches Salz der Zus. $Ce_2(N_2O_3)_2 \cdot Ce(OH)_6$. — Die beschriebenen Salze zers. sich sämtlich leicht beim Erhitzen, beim Natriumsalz, das bis 230° unverändert bleibt, liefen sich durch Schmelzen bei 280° die ersten Phasen dieser Zers. in Natriumnitrit und Natriumhyponitrit, die als die entsprechenden Silbersalze $AgNO_2$ und $Ag_2N_2O_2$ isoliert wurden, nachweisen.

II. Einwirkung der Salze auf die Aldehyde. (Vgl. auch RIMINI, S. 99.) Die Rk. zwischen dem Rest $(NOH)''$ und den Aldehyden verläuft meist mit quantitativer Ausbeute und tritt bei den in W. l. Aldehyden (wie Acetaldehyd, Formaldehyd etc.) sofort, bei den w. l. Aldehyden beim Erhitzen ein, und fügt man im letzteren Falle zur Beschleunigung der Rk. zweckmäßig etwas A. hinzu. Zur Isolierung der Hydroxamsäuren dampft man, handelt es sich um aliphatische Aldehyde, die Fl. im Vakuum ein, behandelt den Rückstand mit konz. A. u. fällt das Filtrat mit Kupferacetat. Bei den aromatischen Aldehyden ist es meist zweckmäßiger, die Fl. mit $BaCl_2$ zu fällen. Vf. weist auf den Wert dieser Rkk. hin, da die Hydroxamsäuren auch in den minimalsten Mengen mit $FeCl_3$ die charakteristische rotviolette Färbung geben.

a. Aromatische Aldehyde. 1. Benzaldehyd. Zur wss. Lsg. des Na-Salzes (1 Mol.) fügt man 1 Mol. des Aldehyds, erhitzt auf 60° im Wasserbade, kocht nach etwa einer Stunde nach Zusatz von wenig W. noch $\frac{1}{4}$ Stunde, filtriert und fällt mit $BaCl_2$. Die aus dem Ba-Salze mittels verd. HCl bei Ggw. von Methylorange in Freiheit gesetzte u. mit Ä. extrahierte *Benzhydroxamsäure*, $C_7H_7O_2N$, weiße Nadeln, F. 129—131° unter Zers., giebt mit Kupferacetat ein hellgrünes Cu-Salz. — Auf diese Weise läßt sich z. B. auch der Benzaldehyd in Kirschchlorbeerblättern nachweisen. — Auch die Bisulfidverb. der Aldehyde, z. B. die des Benzaldehyds, geben in wss. Lsg. nach Zusatz von Na_2CO_3 beim Erhitzen mit dem Na-Salz der Nitrohydroxylaminsäure die charakteristische Farbenrk. der Benzohydroxamsäure mit $FeCl_3$ nach dem Neutralisieren mit verd. H_2SO_4 . — 2. Anisaldehyd. Die aus 3 g Na-Salz, 3,35 g Anisaldehyd und wenig A. in der beim Benzaldehyd beschriebenen Weise bereitete *Anishydroxamsäure*, $C_8H_9O_2N$, aus Aceton glänzende Schüppchen, F. 165° unter Zersetzung; verhält sich ganz analog der Benzhydroxamsäure. — 3. Piperonal. Liefert auf analoge Weise wie die vorher beschriebenen Aldehyde die *Piperonalhydroxamsäure*, $C_8H_7O_4N$, aus Aceton weiße Krystalle, F. 172—173° unter Zers. — 4. Äthyläther des Salicylaldehyds. Da der Salicylaldehyd selbst schon mit $FeCl_3$ sich färbt und mit Nitrohydroxylaminsäure wenig zu reagieren scheint, hat Vf. den von PERKIN (LIEBIG'S Ann. 145. 306) beschriebenen Äthyläther verwandt, der auch beim Erhitzen am Rückfluschkühler aus dem Salicylaldehyd mittels C_2H_5J sich bildet. Dieser Aldehyd giebt mit dem Na-Salz und wenig A. die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_9H_{11}O_2N$, aus Bzl. + Ä., weiße Nadeln, F. 139°, die auch mit $FeCl_3$ die charakteristische Rotfärbung giebt, ein Cu-Salz liefert und beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Hydroxylamin und *Oxäthylsalicylsäure*, F. 19,4°, gespalten wird. — 5. Nitrobenzaldehyde. *o-Nitrobenzaldehyd* und *Nitropiperonal* reagieren nicht mit den Salzen der Nitrohydroxylaminsäure, *m-Nitrobenzaldehyd* liefert dagegen leicht die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_7H_6O_4N_2$, kleine weiße Krystalle, F. 153° unter Zers. — 6. Brompiperonal. Giebt, in allerdigs etwas dürftiger Ausbeute, die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_8H_6O_4NBr$, aus Aceton feine Krystalle, F. 180° unter Zers., die erst beim mehrstündigen Kochen mit verd. H_2SO_4 in die *Brompiperonylsäure*, F. 202°, und Hydroxylamin gespalten wird. — 7. *m-Nitrosobenzaldehyd*. Auch dieser Aldehyd (1 Mol.) reagiert mit den Salzen (2 Mol.) der Nitrohydroxylaminsäure in der beschriebenen Weise, doch liefs sich die entstandene *Hydroxamsäure*, Nadeln, E. 73—76° unter Zers., wegen ihrer großen Unbeständigkeit nicht näher untersuchen.

b. Aliphatische Aldehyde. 1. Önanthol. Die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_7H_{14}O_2N$, aus Bzl. weiße, glänzende Schuppen, F. 75–76°, erhielten Verf. (vgl. RIMINI, l. c.) mittels der Benzolsulfonhydroxamsäure. — 2. Formaldehyd. Derselbe reagiert äußerst heftig mit dem Na-Salz unter B. der *Formhydroxamsäure*. — 3. Acetaldehyd. Unter Kühlung fügt man zur wss. Lsg. des Na-Salzes den Aldehyd und verfährt in der angegebenen Weise. — Analog reagieren auch *Propion-, Butter- und Valeraldehyd*; von Diketonen *Glyoxal* und *Suberal* (F. der *Suberyldihydroxamsäure* 135° unter Zers.), u. sollen die Unterss. über diese Rkk. fortgesetzt werden. (Gaz. chim. ital. 31. II. 15–40. 23/8. [Juni.] Palermo. Chem.-pharmaz. Lab.)

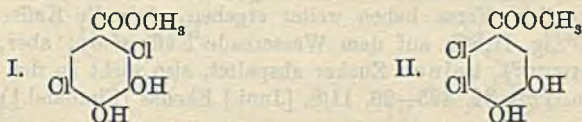
РОТН.

Everhart P. Harding u. Lillian Cohen, *Darstellung von 2,5-Dimethylbenzaldehyd; die Bestimmung seiner Konstitution und Darstellung einiger seiner Derivate*. Die Unters. wurde zur Prüfung der Frage unternommen, ob bei der Darst. des Aldehyds aus Xylol nach der GATTERMANN-KOCH'schen Methode die Aldehydgruppe zu den Methylgruppen in eine andere als p-Stellung treten kann. Das Gemisch von Xylol, Aluminiumchlorid und Kupferchlorür wurde auf 40° gehalten. Die Zeit, bis zu welcher das Gemisch dickflüssig wurde, betrug 5–10 Stunden. Durch Einbringen in ein Gefäß mit Eis wurde die Doppelverb. mit $AlCl_3$ zers., der Aldehyd und unverändertes Xylol im Dampfstrom überdestilliert und mit Ä. aufgenommen. Der Aldehyd destilliert zwischen 219–229° (unkorr.) als farblose, sich rasch oxydierende und nach Benzaldehyd riechende Fl., welche mit Bisulfit keine feste Sulfitverb. giebt. — *2,5-Dimethylbenzoesäure* bildet sich aus dem Aldehyd bei Zutritt von Luft. Darst. durch Schütteln des Aldehyds mit einer Lsg. von NaOH. Nach Entfernung des gebildeten Alkohols mit W. und Ä. wurde die S. aus der wss. Lsg. durch Zusatz von HCl gefällt. Die aus 50% Ä. krystallisierte S. schm. bei 124–125°. Farblose, mono- oder triklone Nadeln, l. in Methylalkohol, Ä., Toluol, Xylol, Bzl., Chlf. und Aceton, unl. in k. und h. W. Aus der Verschiedenheit der Eigenschaften ergibt sich, daß das Oxydationsprodukt des Aldehyds weder p-Tolylessigsäure, noch 2,4- oder 3,4-Dimethylbenzoesäure ist. — *Aldazin des 2,5-Dimethylbenzaldehyds*, nach CURTIUS u. JAY (J. pr. Chem. 39. 43) dargestellt, gelber Nd., F. 114–114,5°, l. in Methyl- und Äthylalkohol, Ä., Bzl., Toluol, Xylol und Eg., unl. in W. — *Phenylhydraxon des 2,5-Dimethylbenzaldehyds*, gelblich-weißer Nd. krystallisiert aus Eg., F. 84–85,5°, l. in Ä., Methylalkohol, Ä., Bzl., Toluol und Xylol, unl. in W.; ist unstabil. — Das *Oxim* bildet farblose Krystalle, F. 83,5–84°, l. in den genannten Lösungsmitteln u. Eg., unl. in W. — *Benzidinderivat*, pleochroitische, gelbe Krystalle, F. 187,5°, l. in Bzl., Toluol, Chlf., wl. in Aceton u. PAe. — *Anilinderivat*, glänzende Tafeln, F. 51° (unkorr.), sl. in Ä., Methylalkohol, Ä., Bzl., Toluol, Xylol und PAe.; W. zers. die Verb. — *2,5-Dimethylximmtsäure*, 1,25 g Anilin mit 2,5-Dimethylbenzaldehyd 3 Stunden auf Wasserbade mit Sicherheitsrohr erhitzen, dazu eine Lsg. von 1 g bei 100° getrockneter Malonsäure in Ä. geben und über Nacht stehen lassen. Nach Entfernung des Anilins u. Krystallisation aus PAe. bildet die S. weiße Nadeln, F. 176,5° (unkorr.), l. in Methyl- und Äthylalkohol; Ä., Chlf., PAe., Bzl., Toluol, Xylol und Aceton, unl. in k. W., ll. in h. W., addiert Br, resp. H unter B. von *2,5-Dimethylhydroximmtsäure*, nadelförmige Krystalle, F. 111,5° (unkorr.). — *Trithioderivat des 2,5-Dimethylbenzaldehyds*, $[C_8H_5(CH_3)_2 \cdot CHS]_3$, durch Einleiten von H_2S in die mit HCl versetzte alkoh. Lsg. des Aldehyds. Farblose, monokline Tafeln, F. 110°, l. in Bzl., Ä., Chlf., unl. in W. Molekulargewicht 454. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 594–606. 2/9. University of Minnesota.)

BÖTTGER.

G. Mazzara, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Methylester der Protokatechusäure. Dichlorprotokatechusäuren und Dichlorveratrumsäure*. II. Mitteilung. (Vergl. S. 585.) Der Dichlorprotokatechumethylester, F. 105°, unl. in

Ammoniumcarbonat, bildet mit diesem und anderen Ammoniumsalzen unl., durch Na_2CO_3 -Lsgg. leicht zersetzliche Ndd., deren Unters. noch nicht abgeschlossen ist. Der isomere Dichlorester, F. 223—225°, verhält sich anscheinend ganz analog. Die aus den beiden isomeren Dichlorprotokatechusäuremethylestern durch Verseifung gewonnenen Dichlorprotokatechusäuren ließen sich leicht wieder, fast quantitativ mittels A. und gasförmiger HCl esterifizieren, den Dichlormethylestern können darnach nur die Formeln I. und II. zukommen, u. ist wohl aus Analogie mit anderen Hydraten



von Chloräthern, für den Ester, F. 105°, die Formel I. anzunehmen, ohne dafs jedoch diese Frage bisher sich entscheiden liefs.

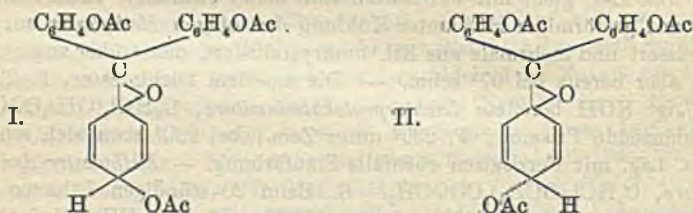
Experimenteller Teil. *Dichlorprotokatechusäure*, $\text{C}_6\text{HCl}_2(\text{OH})_2\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O}$. B. Aus dem krystallwasserhaltigen Dichlorprotokatechusäuremethylester bei etwa einstündigem Kochen mit 35%ig. KOH im Wasserbade. Aus sd. W. lange, flockige, glänzende Nadeln, die, entwässert, unter kurz vorhergehender Schwärzung bei 220° schm. Die wss. Lsg. giebt mit Ferrisalzen eine blaue Färbung. Liefert in methylalkoh. Lsg. mit gasförmiger HCl unter Kühlung den obigen *Methylester* zurück, der, vorher entwässert und mehrmals aus Bzl. umkrystallisiert, den früher angegebenen F. zeigt, sonst aber bereits bei 97° schm. — Die aus dem Dichlorester, F. 223—225°, mittels 35%ig. KOH bereitete *Dichlorprotokatechusäure*, $\text{C}_6\text{HCl}_2(\text{OH})_2\text{COOH}$, aus alkoh. W. glänzende Prismen, F. 239° unter Zers., bei 230° etwa sich schwärzend, giebt in wss. Lsg. mit Ferrisalzen ebenfalls Blaufärbung. — *Methylester der Dichlorveratrumsäure*, $\text{C}_6\text{HCl}_2(\text{OCH}_3)_2\text{COOCH}_3$. B. Beim 20-stündigen Erhitzen von 5 g Dichlorprotokatechusäure, F. 239°, mit 3 g KOH und 15 g CH_3J bei Ggw. von CH_3OH im Einschmelzrohr auf 120°. Aus dem in verd. Na_2CO_3 -Lsg. unl. Teil durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus alkoh. W. kleine Prismen, F. 95—96°. Liefert bei der Verseifung die entsprechende *Dichlorveratrumsäure*, kleine Krystalle, F. 182 bis 183°, swl. in W., die sich wieder fast quantitativ in den *Ester*, F. 95—96°, zurückführen liefs. Aus diesem Verhalten der Dichlorprotokatechusäure, F. 239°, folgt, dafs auch sie und ihr Ester, F. 223°, das Carboxyl nicht zwischen zwei Chloratomen stehend haben kann. (Gaz. chim. ital. 31. II. 94—104. 23/8. [Mai.] Padua. Chem. Institut.)

ROTH.

Carl Rundqvist, *Über die Kaffeegerbsäure*. Nach HLASIWETZ (LIEBIG'S ANN. 142. 219) liegt in der Kaffeegerbsäure eine ätherartige Verb. der Kaffeesäure mit einem Kohlehydrat vor. — Vf. hat die Unters. der Kaffeegerbsäure wieder aufgenommen und zunächst nachgewiesen, dafs im Kaffee *Rohrzucker* enthalten ist, und zwar fand er im Domingokaffee 5,928%, im Guatemalakaffee 6,292%. Zur Gewinnung der Kaffeegerbsäure erwies sich folgendes Verf. als recht geeignet: Man extrahiert den ohne vorheriges Trocknen fein pulverisierten Kaffee mit w. Chlf., um Fett und Caffein zu entfernen, zieht ihn darauf mit möglichst kleinen Mengen w. absol. Methylalkohols aus, engt die Auszüge stark ein und filtriert sie noch h. in k. Ä. hinein, wobei die Ca- u. Mg-Salze der Kaffeegerbsäure in Pulverform gefällt werden. Man reinigt sie durch Aufnehmen in Methylalkohol und Wiederausfällen durch Ä. Um aus diesem Salzgemisch die freie S. zu gewinnen, wurde dasselbe in wss. Lsg. durch neutrales Bleiacetat gefällt, das Pb-Salz in alkoh. Suspension durch H_2S zers., das Filtrat in einer CO_2 -Atmosphäre zum Sirup eingeeengt und letzterer im Vakuum über P_2O_5 ausgetrocknet. Auf diese Weise wurde eine hellgelbe, biegsame, durchsichtige M. erhalten, die indessen nicht auf konstantes Gewicht gebracht werden konnte.

Als eine zur Analyse geeignete Verb. erwies sich die *Hexaacetylverbindung der Kaffeegebersäure*, die durch stundenlanges Erhitzen des eben erwähnten Sirups mit Na-Acetat, Eg. und Essigsäureanhydrid u. Reinigen des Rohprod. durch Kochen der alkoh. Lsg. mit Tierkohle dargestellt wurde. Amorphes, graues, außerordentlich stäubendes, luftbeständiges Pulver von der Zus. $C_{34}H_{32}O_{13}(COCH_3)_6$, F. 94° unter Zers., unl. in W. und Ä., wl. in k. A., ll. in h. A., Aceton und Chlf.; wird beim Reiben stark elektrisch, nimmt in wss. Suspension eine beträchtliche Menge Brom auf. — Diesbezügliche Verss. haben weiter ergeben, daß die Kaffeegebersäure beim Erhitzen mit 5%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade Kaffeesäure, aber, entgegen den Angaben HLASIWETZ's, keinen Zucker abspaltet, also nicht zu den Glucosidsäuren gehört. (Pharm. Post 34. 425—26. 11/8. [Juni.] Ekenäs [Finnland.]) DÜSTERB.

J. Herzig und P. Wengraf, *Zur Kenntnis der Carbinolverbindungen des Triphenylmethans und seiner Derivate*. HERZIG und SMOLUCHOWSKI (Monatshefte für Chemie 15. 73; 17. 191) haben aus dem Aurin zwei isomere, von der Carbinolformel des Aurins sich ableitende Acetylverb. erhalten, bei denen sich in beiden Fällen die Hydroxylgruppe nicht nachweisen ließ, und denen sie deshalb unter Annahme einer der BAEYER'schen Hydrophthalsäureisomerie analogen Isomerieform die Formeln I. und II. erteilten. Die vorliegenden Unters. sind in der Absicht unternommen, die

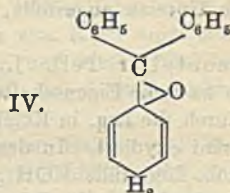
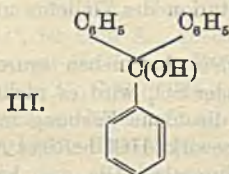


Natur und die Funktionen der Hydroxylgruppe in derartigen Carbinolverb. zu ermitteln.

Analoge Isomerien, wie beim Aurin, konnten bei der Rosolsäure u. andeutungsweise bei dem von DÖBNER (LIEBIG's Ann. 217. 227; Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1463) dargestellten Benzaurin beobachtet werden. Da sich in diesen Fällen die Hydroxylgruppe vollkommen indifferent verhält, untersuchten Vff. die Alkyläther, die O. FISCHER (LIEBIG's Ann. 206. 132) aus dem Carbinol des Bittermandelölgrüns u. ROSENSTIEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 192. 264. 331) aus dem des Krystallvioletts (Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol) dargestellt haben, da diese Verb. als Beweise für die Hydroxylgruppe in den Carbinolverb. gelten können. In beiden Fällen ergab die Äthoxylbestimmung die für Alkyläther berechneten Zahlen. Die Indifferenz der Hydroxylgruppe in den erwähnten Acetylverb. könnte durch die Annahme erklärt werden, daß die Hydroxylgruppe durch ihre Lage in ihrer Reaktionsfähigkeit behindert sei. Dann ist jedoch nicht einzusehen, wodurch die Hydroxylgruppe im Acetylaurin stärker beeinflusst sein soll, als in den Carbinolen des Bittermandelölgrüns oder Krystallvioletts.

Bei der Unters. des Triphenylcarbinols, des einfachsten dieser Carbinole, fanden Vff., daß sich auch die Rkk. dieser Verb. nicht auf Grund einer einfachen Formel erklären lassen. Das Triphenylcarbinol giebt mit A. und verd. SS. äußerst leicht Alkyläther. Dagegen wirken Alkalien auf das Carbinol nicht ein. Die von HEMILIAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1204) durch Einw. von Na auf die Lsg. des Carbinols in Toluol dargestellte Natriumverb. ist stark hygroskopisch und zerfällt mit W. sofort in NaOH und Carbinol. Mit Jodalkyl giebt sie keinen Alkyläther, sondern reines Triphenylcarbinol. Mit Zn und Eg. läßt sich das Carbinol leicht zu Triphenylmethan reduzieren. Der Äthyläther des Carbinols wird durch verd. SS.

leicht versetzt, ist aber gegen Alkalien vollkommen resistent. Das Acetylderivat kann durch Umkrystallisieren aus A. quantitativ in den Äthyläther, letzterer durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in die Acetylverb. übergeführt werden. Das Carbinol kann nur mit Acetylchlorid, aber nicht mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden. Da dieses Verhalten mit keinem der bekannten Hydroxylverb. vollkommen in Einklang zu bringen ist, glauben Vff., daß auch für das Triphenylcarbinol zwei tautomere Formeln (III. und IV.) angenommen werden müssen.



Acetyrosolsäure, $C_{26}H_{24}O_7$. Das Einwirkungsprod. von Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid auf Rosolsäure läßt sich durch A. in zwei Fraktionen trennen. In A. wl. Fraktion F. 167—168°; ll. Fraktion F. 144—146°. — *Benzaurindiacetat*, $C_{23}H_{20}O_5$. Durch Erhitzen von Benzaurin mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 100° konnten Vff. nur in einem von zehn Fällen das von DÖBNER beschriebene Diacetat F. 116—119° erhalten. Dagegen wurde leicht durch Acetylieren eine Verb. F. 144 bis 146° erhalten, die auf ein Diacetat des Benzaurins stimmende Analysenzahlen u. bei der Reduktion mit Zn und Eg. eine mit dem von RUSSANOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1944) dargestellten Diacetat des Dioxytriphenylmethans (F. 108—110°) identische Verb. gab. — Der Methyläther des Bittermandelölgrüns und der Äthyläther des Krystallvioletts (F. 143—145°) konnten nur durch Umkrystallisieren aus 0,1% KOH-haltigem A. rein erhalten werden. — Der *Triphenylcarbinoläthyläther* (vergl. HEMILIAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1204; MAMONTOFF, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 230; C. 97. II. 408) wird am besten durch Einw. von 3% ig. alkoh. HCl auf das Carbinol dargestellt. Glasglänzende, monokline (v. LANG) Krystalle (aus A.), F. 78—80°. — *Triphenylcarbinolacetat* (vergl. ALLEN und KÖLLIKER, LIEBIG'S ANN. 227. 116). Da der Ester durch A. in den Äther umgewandelt wird, läßt sich die Verb. am besten durch Auflösen in Bzl. u. Fällen mit PAe. reinigen. (Monatshefte f. Chemie 22. 601—14. 10/8. [23/5.]* I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Max Bamberger und Arthur Praetorius, *Autoxydationsprodukte des Anthragallols*. (I. Mitteilung.) Die alkal. Lsg. des Anthragallols verfärbt sich beim Stehen an der Luft. Zur Aufklärung der dabei stattfindenden Veränderung leiteten Vff. längere Zeit Luft durch eine stark alkal. Anthragallollsg. Im Reaktionsgemische konnte nach dem Ansäuern Wasserstoffsperoxyd nachgewiesen und durch Ä. ein schwefelgelber Körper isoliert werden, dessen Analyse auf die Formel $C_{12}H_{10}O_6$ stimmende Zahlen gab. Tafelförmige Krystalle, F. 197°, l. in Ä., A., W., in Alkalien mit blutroter Farbe. Beim Kochen mit Silbercarbonat entsteht ein Ag-Salz, $C_{12}H_8O_6Ag_2$. Durch Schütteln einer Lsg. der Verb. in sehr verd. KOH mit Dimethylsulfat wird ein *Methylderivat*, $C_{12}H_9O_6 \cdot CH_3$, gebildet. Gelbe Nadeln (aus A.), F. 135°. Dieselbe Verb. kann durch Methylierung mit CH_3J , sowie durch Kochen der angesäuerten methylalkoh. Lsg. der Substanz erhalten werden. Mit Phenylhydrazin giebt die Verb. $C_{12}H_{10}O_6$ ein orangerotes Derivat. (Monatshefte f. Chemie 22. 587—89. 10/8. [17/5.]* Lab. für allgem. Chemie der Techn. Hochschule. Wien.)

ALEXANDER.

W. R. Orndorff u. C. E. Brewer, *Die Konstitution des Galleins und Cöruleins*. (Vgl. die vorläufige Mitteilung Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 425; C. 1900. II. 99.)

Die Vf. geben zunächst eine umfassende historische Übersicht der Entwicklung der Ansichten betreffs der Struktur der Phtaleine mit besonderer Berücksichtigung des Galleins und Cöruleins. Die wichtigsten in Betracht kommenden Arbeiten sind die von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 4. 457. 658; LIEBIG's Ann. 183. 2; 202. 36) und von BUCHKA (LIEBIG's Ann. 209. 251). Eine Anzahl von Irrtümern in der Arbeit des letzteren Vf.'s sind schon von HERZIG (Monatshefte f. Chemie 13. 425) nachgewiesen. Die Verfasser haben einen Teil der BUCHKA'schen Arbeit wiederholt und neue Unterss. angestellt, um die Konstitution des Galleins und Cöruleins aufzuklären.

Experimenteller Teil. I. Gallein. *Gallein* hat neben saurem Charakter auch schwach basische Eigenschaften. Von H_2S oder SO_2 wird es nicht angegriffen. Leitet man durch die Lsg. in KOH Luft, so geht die blaue Färbung in braun über, das Gallein wird oxydiert. In der braunen Lsg. bewirkt HCl heftiges Aufschäumen. Aus der alkoh. Lsg. fällt KOH ein blaues Kaliumsalz. Die wss. Lsg. giebt mit Bleiacetat ein basisches Pb-Salz, $C_{20}H_8O_6(PbOH)_4$, dunkelblaues Pulver. Dafs BUCHKA's *Galleinacetat* ein Tetracetat ist, erwiesen Vf. durch Bestimmung der Acetylgruppen, indem sie die Verb. mit H_2SO_4 verseiften, die freie H_2SO_4 mit Na_2HPO_4 entfernten und die Essigsäure im Dampfstrom destillierten. Es bildet trikline Krystalle vom F. 241° . *Galleintetrabenzoat* schm. bei 226° . — *Gallintetracetat* erhält man am besten, wenn man 5 g Gallein, 5 g Na-Acetat und 20 g Acetanhydrid am Rückfluszkühler 15 Min. kocht, dann 2 g Zinkstaub hinzusetzt und noch 15 Minuten kocht. Die Lsg. gießt man in W. und krystallisiert das bald fest werdende Öl aus Essigsäure um. Die Verb. ist triklin. Ag-Salz, $C_{20}H_8O_6(OH_3CO)_4Ag$, bildet weifse M., welche sich am Licht dunkel färbt, sich beim Erhitzen zers. und in A. unl. ist. BUCHKA's Hydrogalleinacetat und Gallolacetat erwiesen sich als vollkommen identisch mit dem Galleintetracetat.

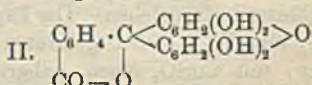
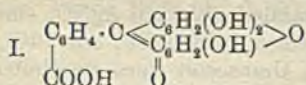
Galleinmethylester, $C_{10}H_{18}O_3(OH)_3COOCH_3$, dunkelrote Krystalle, welche bei 280° noch nicht schm., l. in A., Ä., Chlf., mit roter Farbe, unl. in Bzl. — *Galleinmethyl-ester*, $C_{10}H_{18}O_3(OH)_3COOC_2H_5$, Krystalle, welche bei durchfallendem Licht rot, bei reflektiertem grün sind, l. in A., Ä., Chlf. und Essigäther mit roter Farbe. Die B. dieser Ester zeigt die Ggw. einer Carboxylgruppe im Gallein. Beim Erhitzen von Gallein mit Phenylisocyanat entsteht *Galleintriphenylcarbammat*, $C_{20}H_8O_7(OCNHC_6H_5)_3$, welches man durch Lösen in Chlf. u. Fällen mit PAc. reinigt. Hellgelbe Krystalle, F. unscharf unter Zers., l. in A. und Aceton mit grüner Fluoreszenz. Löst sich in Na_2CO_3 -Lsg. mit Purpurfarbe, welche durch S. in rot übergeht, in KOH mit der blauen Farbe des Galleins infolge von Verseifung. Die B. des Triphenylcarbamats beweist die Ggw. dreier Phenylhydroxylgruppen im Gallein. — Kocht man Gallein in methylalkoh. Lsg. mit KOH u. Methyljodid und destilliert den A. und das Jodmethyl ab, so bleibt ein Rückstand, welcher sich durch Behandlung mit 1%ig. KOH-Lsg. in einen alkalilöslichen und einen alkaliumlöslichen Teil trennen läßt. Die alkal. Lsg. enthält *Galleintrimethyläther*, $C_{20}H_8O_6(OCH_3)_3$, farblose, trikline Krystalle aus A. oder Ä., F. 229° , l. in A. und Aceton mit zart rosaroter Farbe; die Lsg. in Bzl. ist farblos. Gegen Alkalien verhält er sich wie Phenolphtalein. Beim Erhitzen mit Na-Acetat u. Acetanhydrid entsteht *Trimethylgalleinmonacetat*, $C_{20}H_8O_4(OCH_3)_3 \cdot (C_2H_5O)$. Nadelförmige monokline oder trikline Krystalle, F. 197° , l. in A., Aceton und Chlf., unl. in k. wss. KOH-Lsg.

Der bei der Darst. des Trimethyläthers erhaltene alkaliuml. Rückstand lieferte bei Behandlung mit 50%ig. A. zwei Verb., eine gefärbte und eine farblose, welche sich beide als *Galleintetramethyläther*, $C_{20}H_8O_8(OCH_3)_4$, erwiesen. Der *gefärbte Äther* bildet dunkelrote monokline Krystalle, F. 199° , l. in A., Ä., Chlf. mit roter Farbe. Bei Verseifung mit Na_2CO_3 entsteht Galleintrimethyläther, die Verb. stellt daher den Monomethylester des Trimethylgalleins dar. Der *farblose Äther* krystallisiert

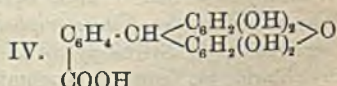
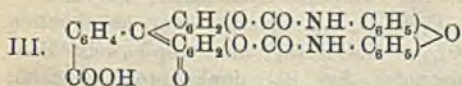
aus verd. A. in nadelförmigen monoklinen oder triklinen Krystallen, F. 195°, l. in A. u. Chlf., unl. in wss. KOH-Lsg. auch beim Kochen. — Analog wurden die entsprechenden Äthylverb. erhalten. — *Galleintriäthyläther*, $C_{20}H_{16}O_4(OC_2H_5)_3$, bildet farblose Krystalle, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. In Alkali löst er sich mit roter Farbe, ähnlich Phenolphthalein. — *Galleintetraäthyläther*, $C_{20}H_{16}O_6(OC_2H_5)_4$, besteht in zwei Modifikationen. Die *gefärbte Form* bildet dunkelrote, monokline Krystalle, F. 155°, l. in A., Aceton, Chlf., Essigäther, unl. in k. verd. Alkali. Bei Verseifung mit Na_2CO_3 oder KOH entsteht der Triäthyläther. Der *farblose Äther* schm. bei 144°, ist l. in A., Aceton, Chlf., unl. in wss. KOH auch beim Kochen. — Beim Kochen von Gallin mit KOH in alkoh. Lsg. und Methyljodid entsteht *Gallein-pentamethyläther*, $C_{20}H_{16}O_5(OCH_3)_5$, farblose Krystalle aus A. und Essigsäure, F. 127°, ll. in A., Aceton und Essigsäure, unl. in k. Alkalien.

II. Cörulein. Die Verb. ist im Gegensatz zu Gallein unl. in Sodalsg. In Anilin löst es sich mit blauer, in Pyridin mit grünlichblauer Farbe; letztere wird durch Essigsäure pupurrot. In W. suspendiert, geht es beim Einleiten von SO_2 in Lsg., fällt aber beim Kochen wieder aus. ВУЧКА's Cöruleinacetat erwies sich als ein *Triacetat*, $C_{20}H_7O_6(C_2H_3O)_3$. Behandelt man Cörulein so, wie es bei der Darst. des Galleintrimethyläthers angegeben ist, so erhält man ebenfalls einen Rückstand, welcher teils alkalilöslich, teils unl. ist. Die aus der alkal. Lsg. durch S. erhaltene Fällung löst sich durch A. in zwei Verb. trennen, welche beide *Cöruleinmonomethyläther*, $C_{20}H_9O_6(OCH_3)$, darstellen. Der *leichter l. Körper* bildet Krystalle, welche sich in Aceton und Pyridin mit purpurner, in A. und Anilin mit grünlichblauer, in KOH-Lsg. mit hellgrüner Farbe lösen. Der *in Alkohol weniglösliche Äther* bildet dunkle Krystalle, welche sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zers. und l. sind in A., Anilin, Pyridin und KOH mit olivenbrauner Farbe. Aus dem erwähnten Alkali unl. Rückstand liefs sich durch A. *Cöruleintrimethyläther*, $C_{20}H_7O_6(OCH_3)_3$, in kleiner Menge isolieren. Nadelförmige Krystalle, rot im durchscheinenden, grün im reflektierten Licht. L. in A. mit lichtroter, ll. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, unl. in Alkalien auch beim Kochen. — Entsprechend dem Methyl ester entsteht *Cöruleinmonoäthylester*, $C_{20}H_9O_6(OC_2H_5)$, in seinen Eigenschaften dem Monomethyl ester gleichend. — ВУЧКА's Cöruleintetracetat ist in Wirklichkeit ein *Pentacetat*, $C_{20}H_7O_6(C_2H_3O)_5$ und zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

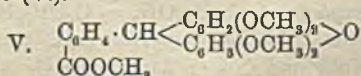
Theoretischer Teil. I. Gallein. Wie die Unters. zeigt, besitzt Gallein eine Carboxyl- und drei Phenolhydroxylgruppen. Es kommt ihm daher die Konst. I. zu. In manchen Verb. aber reagiert es nach der tautomeren Form II. Von der chinoiden Form I. leiten sich alle gefärbten Derivate ab, die Monoester, Tri- und Tetraalkyläther, das Triphenylcarbammat (III.) und die gefärbten Salze.



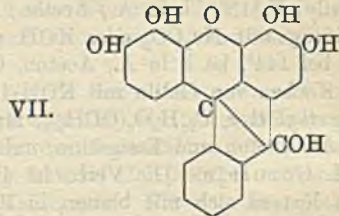
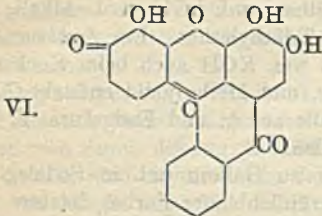
Die laktoide Form II. besitzen die farblosen Tri- und Tetraalkyläther, das von ALBERT dargestellte Anilid und das von GEORGESCU erhaltene Tetrabenzolsulfonat.



Das einzige Reduktionsprod. des Galleins mit Zinkstaub in saurer oder alkal. Lsg. ist das *Gallin* (IV.). Die Formel erklärt leicht die B. eines Tetraacetats und eines Pentamethylderivats (V.).



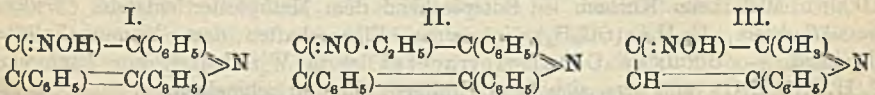
II. Cörulein. Diese Verb. ist das Phtalidein des Galleus u. entsteht, indem im letzteren die Hydroxylgruppe des Phtalsäureresters mit einem H-Atom eines der Pyrogallolreste als Wasser austritt. Sie besitzt wahrscheinlich die Konstitution VI. Hiernach scheint die Existenz dreier Monoalkyläther möglich, von denen zwei beschrieben sind. Die genaue Bestimmung der Methylgruppen in diesen Verbb. ist noch nicht möglich.



Cörrulin entsteht aus Cörulein durch Addition von zwei H-Atomen und besitzt die Konstitution VII (Amer. Chem. J. 26. 97—158. 30/8. [März.] Ithaca, N. Y. Cornell University. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

F. Angelico u. E. Calvello, *Über die β -Nitrosopyrrole*. (Vgl. ANGELICO und SPIGA, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 8. I. 218; C. 99. II. 341 u. ANGELI u. ANGELICO, Gaz. chim. ital. 30. II. 268; C. 1900. II. 1080.) Bei Einw. von Amylnitrit auf die Pyrrole bei Ggw. von Natriumäthylat entstehen die Natriumsalze der entsprechenden *Nitrosoverbb.*, die im Vergleich mit den früher (l. c.) beschriebenen Salzen der β -Nitrosoindole, weniger l. in W. sind und insensiver gelb gefärbte wss. Lsgg. geben. Die mittels CO_2 in Freiheit gesetzten Nitrosopyrrole reagieren leicht mit Acetanhydrid, Benzoylchlorid etc.

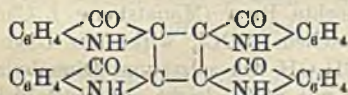
Experimenteller Teil. *Nitrosotriphenylpyrrol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (Formel I.) B. Das aus *Desylacetophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$, 10 g, durch einfaches



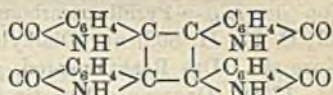
Kochen mit 30 g Eg. und 10 g Ammoniumacetat bereitete α - α - β -Triphenylpyrrol wird (5 g), in A. gel., zu einer alkoh. Lsg. von 0,4 g Natrium gegeben und nach dem Abkühlen mit Eis vorsichtig mit 2 g Amylnitrit versetzt. Nach mehreren Stunden behandelt man mit W., erhitzt bis zur völligen Lsg., filtriert und leitet CO_2 ein. Aus sd. Bzl. gelbbraune Schüppchen, F. 197—199° unter Zers., aus A. goldgelbe, glänzende Nadelchen. Die Lsg. des Natriumsalzes giebt mit AgNO_3 einen rotbraunen, mit FeCl_3 einen gelbroten, mit BaCl_2 einen rotbraunen, mit PtCl_4 einen gelbroten, mit CuSO_4 einen gelbgrünen und mit Uranacetat einen ziegelroten Nd., sämtlich unl. im Überschuss des Reagenzes. — *Äthyläther des Nitrosotriphenylpyrrols*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ (Formel II.). B. Beim Erhitzen von 1 Atom Na in A. mit 1 Mol. des Nitrosopyrrols und 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Aus PAe. rotbraune Nadelchen, F. 125°. — *Benzoylderivat des Nitrosotriphenylpyrrols*, $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. B. Zu einer abgekühlten Lsg. von 0,5 g Nitrosopyrrol in 50 ccm 10%ig. NaOH fügt man tropfenweise Benzoylchlorid bis zum wahrnehmbaren Überschuss. Aus Bzl. dunkelrote Nadelchen, F. 189°. — *Nitrosotriphenylpyrrol* und *Phenylisocyanat*, $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot (\text{NO} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5)\text{N}$. B. Auf Zusatz von 0,15 g Phenylisocyanat zu einer abgekühlten Lsg. von 0,5 g Nitrosopyrrol in Bzl. Aus Bzl. dunkelrote Nadelchen, F. 142°. — *Nitroso- α - α -diphenylpyrrol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NOH})\text{N}$. B. Aus der abgekühlten alkoh. Lsg. von 2,5-Diphenylpyrrol (vgl. KAPF u. PAAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 3053), 1 Mol., und Na (1 Atom) mittels Amylnitrit (1 Mol.). Aus

Bzl. oder Xylol kleine ziegelrote Nadelchen, F. 204° unter Zers. Liefert mit Phenylisocyanat ein graubraunes *Pulver*, F. 193—194°. — *Nitroso-2,5-phenylmethylpyrrol*, C₁₁H₁₀ON₂ (Formel III.). B. Das durch Kochen von Acetophenonaceton, C₆H₅CO·CH₂CH₂COCH₃, mit Eg. und Ammoniumacetat bereitete *2,5-Phenylmethylpyrrol* wurde in alkoh. Lsg. bei Ggw. von alkoh. Na mit Amylnitrit versetzt. Gelbbraunes, alkalilösliches Pulver, das bei etwa 160° sich sehr stark bräunt, aber auch bei 240° noch nicht geschm. ist. Reagiert auch mit Phenylisocyanat. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Gaz. chim. ital. 31. II. 4—14. 23/8. [Juni.] Palermo. Chem. pharm. Laboratorium.)
ROTH.

Wilhelm Vaubel, *Über die Molekulargröße des Indigblaues und des Indigrots*. Wenn man Indigblau mit A., Alkali und Zinkstaub unter Luftabschluß zusammenbringt, so wird dasselbe unter B. einer tiefroten Fl. in Lsg. gebracht. Ist genügend Zinkstaub vorhanden, so geht die Reduktion weiter, und es bildet sich eine gelbgrün fluoreszierende Lsg. von Indigweiß. Die Umwandlung des Indigweiß erfolgt in umgekehrtem Sinne, wenn man eine Spur Luft zulässt. Die B. der tiefrot gefärbten Körper als Zwischenprod. bei der Umwandlung von Indigblau in Indigweiß deutet Vf. in der Weise, daß hier eine neue Hydroverb. des Indigblaues vorliegt. Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung weist Vf. nach, daß Indigo im festen Zustande mindestens das Molekulargewicht 524 hat, in p-Toluidinlsg. besitzt er noch dasselbe Molekulargewicht, in Anilinlsg. und im Gaszustand nur das halbe. Es zerfällt also hierbei die Indigomolekel in zwei gleich große Bestandteile. Der Zusammenhalt der großen Molekel ist ein verhältnismäßig geringer. Das Gleiche gilt auch für das Indigrot. Auch dieses bildet eine braunrot gefärbte Zwischenverb. bei der Reduktion. Auch ihm kommt in festem Zustande u. in p-Toluidinlsg. das Molekulargewicht 524 zu. Die Formeln wären also:



Indigo.



Indigrot.

(Chem.-Ztg. 25. 725—26. 26/8.)

WOY.

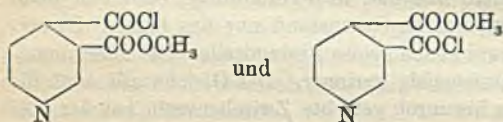
Hans Meyer, *Über Esterbildung bei Pyridincarbonsäuren*. Wie Vf. früher (Monatshefte f. Chemie 22. 109; C. 1901. I. 1052) festgestellt hat, werden die Orthodicarbonsäuren des Pyridins durch SOCl₂ glatt in die Anhydride übergeführt. In der vorliegenden Abhandlung zeigt Vf., daß sich die aus den Anhydriden leicht erhältlichen sauren Ester durch SOCl₂ in Estersäurechloride überführen lassen, aus denen durch die betreffenden Alkohole leicht einfache oder gemischte neutrale Ester dargestellt werden können.

Phtalsäuremethylesterchlorid, C₆H₄(COOCH₃)(COCl). B. Durch einstündiges Kochen von Phtalsäureanhydrid mit der zehnfachen Menge CH₃OH dargestellter saurer Phtalsäureester wird mit überschüssigem SOCl₂ gelinde erwärmt. Farbloses, leicht bewegliches Öl, das bei —18° zähe wird, ohne zu erstarren. Spaltet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Phtalsäureanhydrid und Chlormethyl. Giebt mit CH₃OH den Dimethylester (Kp. 280—282°), mit C₂H₅OH *Phtalsäuremethylethylester*, C₆H₄(COOCH₃)(COOC₂H₅). Farbloses, schwach riechendes Öl, Kp. 285—287°. — Phtalsäuremonoäthylester giebt analog das *Phtalsäureäthylesterchlorid*, C₆H₄(COOC₂H₅)(COCl), das ZELINSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1010) mittels PCl₅ oder PCl₃ nicht rein erhalten konnte.

Chinolinsäure-α-methylester-β-chlorid, C₆H₇N(COOCH₃)(COCl), entsteht aus dem sauren Chinolinsäuremethylester (s. KIRPAL, Monatshefte f. Chemie 21. 957; C. 1901.

I. 329) beim Erwärmen mit SOCl_2 . Farblose Nadeln, F. 126° (im geschlossenen Röhrchen unter Zers.). Giebt beim Übergießen mit CH_3OH das Chlorhydrat des *Chinolinsäuredimethylesters*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$. Farblose, hygroskopische Nadeln, F. 56° , die durch Schütteln mit Chlf. und Sodalg. in den freien Neutralester (vergl. ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1787) übergeführt werden. F. $53-54^\circ$. Mit absol. Äthylalkohol giebt das Esterchlorid *Chinolinsäure- α -methyl- β -äthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COOCH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)$. Farb- und geruchloses, bei -10° nicht erstarrendes Öl, Kp. $250-255^\circ$ (unter Zers.). Bildet ein zerfließliches Chlorhydrat u. giebt mit konz. HCl-haltiger Platinchlorwasserstoffsäure ein *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Orangerote, dicke Krystalle (aus HCl-haltigem A.), F. 165° im offenen, 167° im geschlossenen Röhrchen unter Zers. — *Chinolinsäure- α -äthylester- β -chlorid* wird analog wie das Methylesterchlorid erhalten. F. 163° (im geschlossenen Röhrchen). Wird durch absol. Äthylalkohol in den von ENGLER (l. c.) beschriebenen neutralen Ester (Kp. $280-285^\circ$), mit CH_3OH in *Chinolinsäure- α -äthyl- β -methylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{COOCH}_3)$, übergeführt. Farbloses Öl, Kp. $254-258^\circ$ (unter Zers.). — *Platindoppelsalz*. Strohgelbe Nadeln (aus HCl-haltigem A.), F. 174° im offenen, 178° im geschlossenen Röhrchen unter Zers.

Durch Einw. von SOCl_2 auf sauren Cinchomeronsäuremethylester wird *Cinchomeronsäuremethylesterchlorid* gebildet, für das die beiden nebenstehenden Formeln in Betracht kommen. Seidenglänzende Nadeln, F. 183° im offenen, 180° im geschlossenen Röhrchen unter Zers. Giebt mit absol. CH_3OH das Chlorhydrat des neutralen Esters (F. 141°), mit



wss. NH_3 das Diamid (F. 190°).

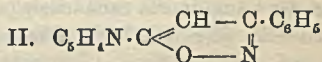
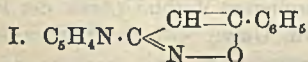
Von der α - β - γ -Pyridintricarbonsäure vermochte RINT (Monatshefte f. Chemie 18. 223; C. 97. II. 308) nur Dialkylester darzustellen. SOCl_2 wirkt nur träge auf die Säure ein. Das Reaktionsprod. giebt mit CH_3OH den salzsauren Dimethylester (F. $173-175^\circ$). Dagegen geben die Dialkylester mit SOCl_2 leicht gut krystallisierte Chloride. Das Pyridintricarbonsäuredimethylesterchlorid giebt mit CH_3OH leicht u. quantitativ den von RINT vergeblich gesuchten α - β - γ -Pyridintricarbonsäuretrimethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COOCH}_3)_3$. Chlorhydrat, zerfließliche Nadeln, F. 68° . Der freie Ester bildet glänzende Nadelchen (aus Essigäther), F. 97° . Auf analoge Weise kann α - β - γ -Pyridintricarbonsäuretriäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$, erhalten werden, flüssig, Kp. $300-305^\circ$. Chlorhydrat, seidenglänzende Nadeln, F. 61° , wl. in konz. HCl. (Monatshefte f. Chemie 22. 577-86. 10/8. [23/5.*] Chem. Lab. der deutschen Universität Prag.)

ALEXANDER.

R. Tscherne, *Über Kondensationen des Isonikotinsäureesters*. Vf. beschreibt die durch Kondensation von Isonikotinsäureäthylester mit Aceton und mit Acetophenon erhaltenen Diketone 4-(α - γ -Diketobutyl-)pyridin und 4-(α - γ -Diketopropylphenyl-)pyridin u. Derivate derselben. — 4-(α - γ -Diketobutyl-)pyridin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. B. Eine äther. Lsg. von 5 g Isonikotinsäureäthylester und 1,5 g Aceton wird unter Kühlung zu alkoholfreiem, aus 1 g Na bereitetem Natriumäthylat zutropfen gelassen. Nach 48-stündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch in W. gelöst, mit Bzl. überschichtet, bis zur Klärung CO_2 eingeleitet und mit Bzl. ausgeschüttelt. Farblose Nadeln, F. 62° , Kp₁₅, $145-147^\circ$, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. Die alkoh. Lsg. giebt mit FeCl_3 dunkelrote Färbung. Wird durch konz. Alkalien erst nach längerem Kochen in Aceton und Isonikotinsäure gespalten. Chloroplatinat, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{PtCl}_6$, rotbraune, glänzende Blättchen (aus 1 konz. HCl + 1 H_2O), Zersetzungspunkt 228° . — *Jodmethyladditionsprodukt*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NJ}$, goldgelbe Nadeln (aus W.). — Durch

Einw. von Hydroxylamin konnte nur ein *Monoxim des 4-(α - γ -Diketobutyl-)pyridins*, $C_6H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NO)H \cdot CH_3$, erhalten werden. Farblose, glänzende Krystalle (aus A.), F. 164—165°, ll. in Ä., wl. in A. und W. — Durch Kochen der absol. alkoh. Lsg. des Kondensationsproduktes mit Anilinchlorhydrat wird ein *Anilid*, $C_6H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NC_6H_5) \cdot CH_3$, gebildet. Gelbliche Blättchen (aus Lg.), F. 103—104°, ll. in Ä., Bzl., A., mit roter Farbe in verd. HCl; unl. in W. Wird beim Kochen mit verd. Alkalien und verd. HCl unter Abscheidung von Anilin zersetzt. Durch zwei-stündiges Erwärmen mit der 10—15-fachen Menge konz. H_2SO_4 wird das Anilid unter Abspaltung von Wasser in *Methylpyridilchinolin*, $C_6H_4N \cdot C_6H_5N \cdot CH_3$, übergeführt. Weiße Krystalle (aus Lg.), F. 101—102°, ll. in A., Ä., Bzl., h. Lg.; unl. in W.

4-(α - γ -Diketopropylphenyl-)pyridin, $C_6H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Isonikotinsäureester und Acetophenon analog dem Acetonkondensationsprodukt. Farblose Nadeln (aus Lg.), F. 80°, Kp_{18} , 233°, ll. in A., Bzl.; unl. in W. Die alkoh. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung. Wird durch verd. SS. und Alkalien leicht gespalten. Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}O_2N \cdot HCl$, grünlichgelbe, seidenglänzende Nadeln (aus verd. HCl), wl. in A. und W. Chloroplatinat, $C_{28}H_{24}O_4N_2PtCl_6$, dunkelgelbes, kryst. Pulver, wl. in W. und A. — Ein Oxim konnte durch Einw. von Hydroxylamin auf 4-(α - γ -Diketopropylphenyl-)pyridin nicht dargestellt werden, dagegen wird durch mehrstündiges Erwärmen des Kondensationsproduktes mit Hydroxylaminchlorhydrat in absol. alkoh. Lsg. ein *Isoxaxolderivat*, $C_{14}H_{10}ON_2$, gebildet, dem, je nachdem die :NOH-Gruppe in die α - oder γ -Stellung eingetreten ist, die Formel I. oder II. zu-



kommt. Weiße, silberglänzende Blättchen, F. 165°, ll. in Bzl.; wl. in k. A.; unl. in W.; sowie in wss. und alkoh. KOH. Wird durch KOH und verd. SS. auch bei längerem Kochen nicht zersetzt. (Monatshefte f. Chemie 22. 615—26. 10/8. [23/5.]* I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.)

ALEXANDER.

Ernst Schmidt, *Über Papaveraceenalkaloide. VII. Mitteilung.* Vf. bespricht die Ergebnisse der von R. FISCHER u. M. WINTGEN ausgeführten Unters. über die Alkaloide von *Sanguinaria canadensis*, *Eschscholtzia californica*, *Glaucium luteum* und *Chelidonium majus* (s. die vier folgenden Ref.) im Zusammenhang. Hervorzuheben ist, daß es dem Vf. gelang, *Sanguinarin* auch in der Wurzel von *Chelidonium majus* nachzuweisen, ferner, daß die Formel des *Protopins* neuerdings zu $C_{20}H_{19}NO_6$ und die des β - u. γ -*Homochelidonins* zu $C_{31}H_{23}O_4N$ festgesetzt wurde, während die Formel des α -*Homochelidonins*, $C_{31}H_{21}O_4N$, vorerst bestehen bleibt. Zum Schluß giebt Vf. eine Mitteilung von Prof. HANS MEYER, Marburg, über die *physiologische Wirkung des Glaucins* wieder. Diese äußert sich in einem Starr- und Unerregbarwerden der quergestreiften Muskeln und Erlöschen der Sensibilität der betroffenen Extremität, ferner in einer Lähmung des Herzens u. wahrscheinlich auch der Gefäße und endlich in einer leichten Hirnnarkose, verbunden mit epileptiformen Krämpfen. (Arch. der Pharm. 239. 395—408. 6/7. u. 18/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Richard Fischer, *Über die Alkaloide von Sanguinaria canadensis.* (Vgl. KÖNIG und TIETZ, Arch. der Pharm. 231. 145. 161; C. 93. I. 785. 933.) *Chelerythrin* ist äußerst empfindlich gegen SS. u. wird bereits durch die CO_2 der Luft gelb gefärbt. Es krystallisiert nach KÖNIG und TIETZ mit 1 Mol. A. = $C_{21}H_{17}O_4N + C_2H_5OH$, F. 203°. Vf. hat versucht, durch Gebrauch alkoholfreier Lösungsmittel das alkoholfreie Alkaloid darzustellen, indessen stellte sich heraus, daß die Zus. u. der F. des Chelerythrins von den angewandten Fällungs- und Lösungsmitteln abhängig ist. — *Sanguinarin* krystallisiert auch aus einem Gemisch von Chlf. und A. in feinen, zu

Büscheln vereinigten Nadeln, F. 211°. Zus., in Übereinstimmung mit der Angabe KÖNIG's, $C_{30}H_{15}O_4N + \frac{1}{2}C_2H_5OH$. — Sanguinaria-Homochelidonin, $C_{31}H_{15}O_5N$: Die von KÖNIG als β - und γ -Homochelidonin bezeichneten Verbb. lassen sich durch geeignete Fällungs-, bezw. Lösungsmittel in einander überführen. Es handelt sich also um keine strukturelle, sondern höchstens um eine physikalische Isomerie. Je nach dem angewandten Fällungsmittel, der Temperatur, Konzentration u. Natur des Lösungsmittels erscheint die eine oder die andere Form, und zwar nach den Verss. des Vf.'s γ -Homochelidonin entweder mit oder ohne β -Homochelidonin stets ohne Lösungsmittel (Essigäther, A.). Krystalle, welche bei 100° keinen Gewichtsverlust zeigen, aber bei 159° sintern, um erst bei 169° vollständig zu schmelzen, sind nach Ansicht des Vf.'s Gemische beider Arten. — Sanguinaria-Protopin, $C_{20}H_{19}O_5N$, F. 206 bis 207°, ist nach den von SCHWANTKE ausgeführten kristallographischen Unterss. identisch mit dem aus Chelidonium isolierten Protopin. (Arch. der Pharm. 239. 409—420. 18/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Richard Fischer, *Über die Alkaloide von Eschscholzia californica*. Aus den getrockneten, zur Blütezeit gesammelten Pflanzen isolierte Vf. Protopin u. β -, resp. γ -Homochelidonin. Aufser diesen beiden Alkaloiden sind wahrscheinlich auch sehr geringe Mengen von Chelerythrin u. Sanguinarin in der Pflanze enthalten, dagegen kann die Abwesenheit von Morphin wohl als feststehend angesehen werden. Die nähere Unterss. des Protopins u. Homochelidonins ergab ihre Identität mit den vom Vf. aus der Sanguinaria canadensis (s. vorst. Ref.) isolierten Verbb. (Arch. der Pharm. 239. 421—25. 18/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Richard Fischer, *Über die Alkaloide von Glaucium luteum*. Die Wurzel und das Kraut der zur Blütezeit gesammelten Pflanzen wurden getrennt untersucht. Im Kraut sind Glaucin und Protopin, in der Wurzel Protopin und wahrscheinlich auch geringe Mengen von Chelerythrin und Sanguinarin enthalten, dagegen liefs sich Homochelidonin weder in der Wurzel, noch im Kraut nachweisen. — Glaucin, $C_{21}H_{25}O_4N$. Klare, schwach gelb gefärbte, gut ausgebildete, stark lichtbrechende Prismen und Tafeln, die den von SCHWANTKE ausgeführten kristallographischen Unterss. zufolge dem rhombischen System angehören. F. 119—120°, wl. in k., etwas leichter in h. W., swl. in Bzl. und Toluol, viel leichter in Ä., sl. in A., Essigäther, Aceton und Chlf., erweicht in sd. W., ohne zu schm., $[\alpha]_D = +113,3^\circ$ ($c = 5,0440$), $+114,1^\circ$, wenn die Lsg. mit dem gleichen Vol. A. verd. wurde, bildet mit $HgCl_2$ ein in weissen, zwischen 130 u. 140° schm. Nadeln krystallisierendes Doppelsalz, mit $PtCl_4$ u. $AuCl_3$ rötliche, amorphe Ndd. Das freie Alkaloid ist in reinem Zustande geschmacklos, seine Salze schmecken schwach bitter. Das Chlorhydrat geht aus saurer Lsg. in Chlf. über, wodurch das Glaucin von dem es begleitenden Protopin getrennt werden kann. Die Salze des Glaucins reagieren in wss. Lsg. neutral, das Chlorhydrat in Chlf.-Lsg. sauer.

Mit den Alkaloidreagenzien giebt Glaucin sehr empfindliche u. charakteristische Farbenrkk. Von konz. H_2SO_4 wird es unter vorübergehender schwacher Gelbfärbung farblos gel.; die Lsg. wird in der Kälte allmählich, rascher bei 100° himmelblau, im letzteren Fall bald beständig dunkelblau bis violett. Wasserzusatz bewirkt einen Umschlag in Bräunlichrot, NH_3 sodann einen blauen Nd., welch' letzterer durch verd. SS. schmutzig braun gefärbt, aber nicht gel. wird. Eine Lsg. des Alkaloids in konz. H_2SO_4 wird durch eine Spur $K_2Cr_2O_7$ erst grün, dann schmutzig braun. Konz. HNO_3 färbt einen Krystall des Glaucins momentan grün u. löst ihn dann zu einer tief rötlich braunen Fl., verd. HNO_3 löst das Glaucin zunächst farblos, doch nimmt die Lsg. bald ebenfalls eine beständige rotbraune Farbe an. FROEDE's Reagens erzeugt zunächst eine grüne, dann eine blaue bis indigoblaue Farbe, die an trockener

Luft sich nach 15. Min. vom Rande her charakteristisch verfärbt. Mit MANDELIN'S Reagens tritt erst eine hell-, dann eine dunkelgrüne Färbung auf, die nach 15 Min. in der Mitte blau und schliesslich in der ganzen Masse violett wird. ERDMANN'S Reagens färbt das Glaucin zunächst hellblau, dann berlinerblau und schliesslich grünlichblau.

Chlorhydrat, $C_{21}H_{26}O_4N \cdot HCl + 3H_2O$, weisse, seidenglänzende Krystalle, ll. in W. und A., werden bei 100° wasserfrei und schm. dann unscharf bei 232° ; die Lsgg. färben sich an der Luft u. am Licht bald rötlichbraun. — Bromhydrat, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HBr$, schwach rosa gefärbte Krystallnadeln, F. 235° unter Grünfärbung, schwerer l. als das Chlorhydrat; die h. alkoh. Lsg. färbt sich rasch rotbraun. — Das Glaucin ist eine tertiäre Base, die vier Methoxylgruppen enthält = $C_{17}H_{18}(OCH_3)_4N$; sie bildet ein Jodmethylat von der Zus. $C_{21}H_{25}O_4N \cdot CH_3J$, fast farblose Krystalle, F. 216° unter Bräunung, zl. in h. W. und h. A., l. in Chlf.; die letztere Lsg. färbt sich an der Luft rasch gelb. — Bei der Ausführung der Methoxylbestimmung nach ZEISEL wurden weisse, glänzende, stark reduzierend wirkende Krystallnadeln des Jodhydrats, $C_{17}H_{18}(OH)_4N$, F. $225-235^\circ$ u. Zers., ll. in W., weniger ll. in A., erhalten. — Das Glaucium-*Protopin* war identisch mit dem aus *Sanguinaria* und *Eschscholtzia* isolierten. (Arch. d. Pharm. 239: 426—37. 18/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

M. Wintgen, *Über die Alkaloide von Chelidonium majus*. (Vgl. A. HENTSCHEKE, Arch. der Pharm. 228: 622; C. 88: 1270; F. SELLE, Arch. der Pharm. 228: 96: 441; C. 90: I. 589; II. 705 und J. A. TYRER, Apoth.-Ztg. 12: 442.) *Chelidonin*, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot H_2O$; F. $135-136^\circ$, verliert sein Krystallwasser vollständig erst oberhalb 100° , läßt sich in Ggw. von Jodeosin als Indikator nicht titrieren, $[\alpha]_D$ bei $20^\circ = +115,24^\circ$ in 96%ig. A. ($p = 2$), $+117,21^\circ$ in Chlf. ($p = 2$), $+150,59^\circ$ in 96%ig. A. ($c = 1$). — Phosphat (Präparat von E. MERCK), $C_{20}H_{19}O_5N \cdot H_3PO_4$. — Jodhydrat, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot HJ$, entgegen den Angaben von ORLOFF (Pharm. Z. f. Rufsl. 36: 214; C. 97: I. 1214) nicht gelb gefärbte, sondern farblose — freilich lichtempfindliche — Krystalle. — Sulfat, $[\alpha]_D$ bei $20^\circ = +90,56^\circ$ in W. ($c = 2$). — Durch zweistündiges Erhitzen von Chelidonin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht *Monocetylchelidonin*, $C_{20}H_{18}(C_2H_5O)_2N$, Blättchen, F. $160-161^\circ$. — Au-Salz, $C_{20}H_{18}(C_2H_5O)_2N \cdot HCl + AuCl_3$, gelber, amorpher Nd., F. 155° . — Pt-Salz, $[C_{20}H_{18}(C_2H_5O)_2N \cdot HCl]_2PtCl_4$, gelblichweisser, amorpher Nd., F. 204° . — Durch einstündiges Erhitzen von Chelidonin mit der doppelten Menge Benzoësäureanhydrid entsteht das *Monobenzoylchelidonin*, $C_{20}H_{18}(C_7H_5O)_2N$, farblose Krystalle, F. 210 bis 211° . — Die Vers., das Chelidonin durch naszierenden H in eine Hydroverb. überzuführen, verliefen negativ, desgl. die Oxydationsverss.

Auf Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer 1%ig. Lsg. des Chelidonins in verd. H_2SO_4 entsteht ein Perbromid, welches in alkoh. Lsg. durch Reduktionsmittel oder durch längeres Erwärmen in *Monobromchelidonin*, $C_{20}H_{18}O_6NBr$, schwach gelb gefärbte Krystalle aus Essigäther, F. 230° unter Zers., l. in verd. Mineralsäuren, übergeführt wird. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{18}O_6NBr \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, amorpher, schwach gelb gefärbter Nd., F. des getrockneten Salzes 231° . — Au-Salz, $C_{20}H_{18}O_6NBr \cdot HCl + AuCl_3$, gelber, amorpher Nd., F. $157-158^\circ$. — Bei der Einw. von H_2O_2 auf eine konz. Lsg. des Chelidonins in verd. H_2SO_4 nimmt dieses eine Atom O in peroxydartiger Bindung auf u. geht in das *Oxychelidonin*, $C_{20}H_{19}O_6N + H_2O$, tafelförmige Krystalle, F. oberhalb 250° , awl. in W., etwas leichter in verd. A. und verd. H_2SO_4 , über. Das Oxychelidonin regeneriert bereits bei dem Vers., das Goldchloriddoppelsalz darzustellen, die Ausgangsbasis, ebenso bei der Einw. von SO_2 u. naszierendem H, setzt dagegen aus KJ kein Jod in Freiheit (vergl. das Oxycytisin von FREUND u. FRIEDMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34: 615; C. 1901: I. 837).

Protopin, $C_{20}H_{19}O_5N$, F. 207° . — Au-Salz, $C_{20}H_{18}O_5N \cdot HCl + AuCl_3$, rotbraune,

warzenförmige M. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{10}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, gelbes, krystallinisches Pulver. — *Chelerythrin*, $C_{20}H_{17}O_4N + C_3H_5OH$, F. 203—204°. — Au-Salz, $C_{20}H_{17}O_4N \cdot HCl + AuCl_3$, braune Nadeln aus A. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{17}O_4N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, tiefgelber, krystallinischer Nd. — Sulfat, $C_{20}H_{17}O_4N \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, goldgelbe, in k. W. wl. Nadeln. — β -*Homochelidonin*, $C_{21}H_{23}O_6N$, F. 159—160°. — γ -*Homochelidonin*, $C_{21}H_{23}O_6N$, F. 169°, krystallisiert aus A. mit $\frac{1}{3}$ Mol. A., F. 169 bis 170°, verwittert und verliert den Krystallalkohol bei 100°. — Au-Salze des β - u. γ -Homochelidonins, $C_{21}H_{23}O_6N \cdot HCl + AuCl_3$, blutrot gefärbte Warzen aus A., schm. beide bei 187°. — Pt-Salze, $(C_{21}H_{23}O_6N \cdot HCl)_2PtCl_4 + aq.$, gelbes, amorphes Pulver. (Arch. der Pharm. 239. 438—51. 18/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper*. (Monatshefte f. Chemie 22. 505—26. — C. 1901. II. 134.)

ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

Fr. Kutscher u. J. Seemann, *Beitrag zur Kenntnis der Verdauung im Dünndarm*. Vorläufige Mitteilung. Um zu erfahren, ob die Trypsinwirkung im Darne bei der B. peptonartiger Körper stehen bleibt oder noch weiter geht, haben Vf. bei einem Hunde den nach Fleischfütterung aus einer Dünndarmfistel ausfließenden Chymus untersucht, nachdem jede Portion zuvor zur Verhinderung weiterer Trypsineinwirkung sofort nach dem Auffangen aufgeköcht worden war. Die Flüssigkeit gab keine Biuretreaktion, lieferte dagegen Leucin, Tyrosin und Lysin. (Centr.-Bl. f. Physiol. 15. 275—76. 17/8. [8/8.] Marburg a. L. Physiol. Inst.)

BURIAN.

E. Meissl und Wilhelm Bersch, *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Schweines bei Fütterung mit Zucker, Stärke und Melasse*. Vf. studierten die Einw. von Rohzucker, resp. Melasse auf den Stoffwechsel des Schweines, um zu ermitteln, ob diese Stoffe mit Vorteil bei der Mästung zu verwenden sind. Zu diesem Zwecke wurde in ausgedehnten Versuchsreihen, deren Technik im Original genau beschrieben und durch Abbildungen erläutert ist, der gesamte Stoffwechsel zweier Schweine einerseits bei gewöhnlicher Gerste- oder Kartoffelkost, andererseits bei einer Kost, in welcher ein großer Teil der Nahrungsmittel durch Rohzucker oder Melasse ersetzt war, untersucht. Jedes der Tiere wurde sowohl in jugendlichem ungemästetem, als auch in bereits angemästetem Zustande zum Vers. herangezogen. Von den Ergebnissen sollen hier nur die auf den (Fleisch- und Fett-) Ansatz bezüglichen angeführt werden:

Ansatz von Fleisch und Fett pro Tag.

Nr.	Zustand des Versuchstieres	Periode	Hauptfutter	Ansatz in Grammen		Gesamt- Ansatz
				von Fleisch	von Fett	
I.	Jung, un- mästet	A	Zucker	155,0	70,9	225,9
		B	Gerste	180,8	96,7	277,5
		C	Stärke	192,5	82,5	275,0
		D	Melasse	255,6	52,5	308,1
		E	Melasse	336,8	51,6	388,4
	Bereits an- gemästet	F	Kartoffel	274,4	271,7	546,1
		G	Gerste	228,5	262,0	490,5
		H	Melasse	104,2	270,7	374,9

Nr.	Zustand des Versuchstieres	Periode	Hauptfutter	Ansatz in Grammen		Gesamt- Ansatz
				von Fleisch	von Fett	
II.	Jung, un- gemästet	I	Melasse	148,8	114,7	263,5
		J	Gerste	82,4	100,8	183,2
	Bereits an- gemästet	K	Melasse	96,6	61,5	158,1
		L	Melasse	333,7	200,1	533,8
		M	Kartoffel	354,4	121,9	476,3
		N	Melasse	351,8	148,0	499,8

Nach diesen Zahlen erfährt der Fleischansatz durch Melassefütterung bei jungen Tieren (D, E, I, K) eine deutliche Erhöhung, bei älteren Tieren (H, L, N) eher eine Verminderung. Dagegen wird der Fettansatz durch die Melassefütterung bei jungen Tieren ein wenig herabgesetzt, während er bei schon angemästeten Tieren dadurch gesteigert wird. Bei der Billigkeit der Melasse u. bei dem Umstande, daß Fleisch und Fett der mit Melasse gefütterten Schweine eine tadellose Beschaffenheit zeigen, erscheint die Rübenmelasse demnach als ein sehr geeignetes Mastfutter für Schweine. Wenig geeignet für diesen Zweck ist dagegen nach den sub A angeführten Zahlen der Rohzucker. Bezüglich aller anderen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 805—921. 27/8. Wien. Landw.-chem. Vers.-Stat.)

BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. A. F. C. Went, *Monilia sitophila* (Mont.) Saco., ein technischer Pilz Javas. (Schluß von S. 650.) Vf. hat die Ernährungsbedingungen der *Monilia* eingehend studiert; zu den Kohlehydraten, welche für die *Monilia* einen hohen Nährwert besitzen, gehören Raffinose, Maltose, Stärke und Xylose; die technische Fruktose erwies sich als sehr guter Nährstoff, während die reine Substanz zu den schlechten Nährstoffen zu rechnen ist. Von N-haltigen Stoffen bewährte sich außer Pepton das Tyrosin, wenn Glucose als C-Quelle diente, bei Ggw. von Glycerin auch das Alanin. Die Ernte des Pilzes ist auch von der Konzentration der Nährlsgg. abhängig. Der Pilz kann anaërobiotisch leben und dabei A. und Ester bilden. Beim technischen Gebrauche des Pilzes spielt wahrscheinlich die Esterbildung eine gewisse Rolle u. kommen vielleicht noch in Betracht: 1. die Spaltung der Fette (Arachisöl), 2. die Peptonisierung und weitere Zers. der Eiweißstoffe, 3. die Verzuckerung der Stärke und 4. die Lsg. der Cellulose. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 591—98. 10/8. [März.] Utrecht.)

PROSKAUER.

Herr, *Ein Beitrag zur Verbreitung säurefester Bacillen*. Die säurefesten Bacillen finden sich nicht nur auf Gräsern und im Kuhdünger, sondern auch auf dem Timotheesamen u. den Getreidekörnern, sowie im Heustaub. Am meisten verbreitet sind sie jedoch in der Ackererde, und es ist wohl wahrscheinlich, daß sie hier unter besonderen Verhältnissen eine größere Rolle spielen, und die Erde das vorwiegende Element u. das große Reservoir ist, aus dem die säurefesten Bacillen auf die Gräser und die anderen erwähnten Objekte und von da in die Milch gelangen. (Z. Hyg. 38. 201—4. 27/8. Hyg. Inst. Breslau.)

PROSKAUER.

M. W. Beijerinck, *Über oligonitrophile Mikroben*. Unter „Oligonitrophilen“ versteht Vf. „diejenigen Mikroben, welche bei freier Konkurrenz mit der übrigen Mikrobienwelt sich in Nährmedien entwickeln ohne absichtlich zugefügte N-Verbb.“

aber auch ohne dafs Fürsorge getroffen wird, um die letzten Spuren dieser Verbb. zu entfernen“. Sie haben das Vermögen, den freien atmosphärischen N binden und zu ihrer Ernährung verwenden zu können. Ihre Entw. kann man stattfinden lassen: 1. im Lichte, auf Kosten der atmosphärischen CO₂, wobei die durch Chromophyll gefärbten Oligonitrophilen zu erwarten sind; 2. bei Ggw. von C-Nahrung im Dunkeln, wobei farblose Oligonitrophile wachsen. Vf. berichtet über die erstere Art der Anhäufung. Die diesbezüglichen Verss. sind noch nicht abgeschlossen, da sie lange Zeit beanspruchen. Die vorliegenden Angaben beziehen sich auf die Oligonitrophilie bei Cyanophyceen, auf die Aërobiose und Anaërobiose bei oligonitrophilen (meso- und polynitrophilen) Bakterien. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 561 bis 582. 10/8.)

PROSKAUER.

Max Mosse und **Kurt Tautz**, *Untersuchungen über Berberin*. Das salzsaure Berberin übte schon im $\frac{1}{2}\%$ ig. Zusatz eine wachstumshemmende und baktericide Kraft aus, und machte sich diese Einw. durch längeren Kontakt mit den Bakterien (*Bact. coli*) in immer stärkerem Mafse geltend. Das Alkaloid hemmt die Bildung des Indols und der flüchtigen Fettsäuren, d. h. wichtiger Prodd. der Eiweissfäulnis, ferner die Keimung und Entw. der Sporen von *Mucor* in $\frac{1}{6}\%$ ig. Lsg., diejenige der Erbsen in $0,2\%$ ig. Lsg.; in $0,1\%$ ig. Berberinlsg. keimten zwar die Erbsen, aber sie erreichten nur einen verhältnismässig schwachen Grad von Entw. Vf. wiesen dann nach, dafs das Berberin eine die Assimilation der Pflanzen hemmende Kraft hatte u. das Wachstum ihrer Versuchsobjekte (*Hyacinthen*) in $0,3\%$ ig. Lsg. sehr stark beeinträchtigte. Eine $0,1\%$ ige Lsg. scheint dagegen wenig Einfluss auf das Wachstum entwickelter Pflanzen zu äufsern, denn die in eine solche Lsg. gesetzten Exemplare von *Elodea canadensis* trieben schon nach 10 Tagen ca. 1 cm lange Sprosse.

Für Tiere (Kaninchen, Frösche, Hühner, Mäuse) ist das Berberin als ein starkes Gift zu bezeichnen; es bewirkt starke Abmagerung und Erschlaffung, beeinflusst das Nervensystem, indem es eine Herabsetzung der Reflexerregbarkeit im allgemeinen und eine lokale Schädigung der Nerven hervorruft. Es ist ein Nierengift und erzeugt in kurzer Zeit eine akute hämorrhagische Nephritis; ferner ruft es Leukocytose hervor. Eine Einw. auf die Milz war nach keiner Richtung hin festzustellen. Infolge der die Reflexerregbarkeit herabsetzenden Wirkung des Berberins konnte bei Fröschen eine Behinderung, in einzelnen Fällen sogar eine Aufhebung der Giftwirkung des Strychnins bemerkt werden. — Weder bei den mit Berberin behandelten Tieren, noch nach Einspritzung von WITTE'schem Pepton wurde eine Zunahme des Gesamtumfanges der H₂O₂ zerlegenden Funktion des Blutes trotz der Zunahme der Leukocyten beobachtet. (Z. klin. Med. 43. Heft 3 u. 4. Berlin. Lab. Med. Univ.-Poliklin.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kruse, *Hygienische Beurteilung des Thalsperrenwassers*. Das Oberflächenwasser, welches den Thalsperren zufließt, erleidet in den Staubecken Veränderungen, die es zu einem unverdächtigen Genussmittel machen. Es befreit sich darin von seinen Bakterien, klärt sich von suspendierten Stoffen und erfährt einen Ausgleich der Temperatur. Die Selbstreinigung des W. im Stauweiher kann bei Hochw. Störungen erleiden, die um so weniger ins Gewicht fallen, je bedeutender die absolute Gröfse und Tiefe des Staubeckens, je günstiger das Verhältnis des Beckeninhaltes zu der Menge des zu- und abfließenden W., je weiter die Mündungsstellen der Zuflüsse von der Sperrmauer entfernt sind. Es ist im übrigen Aufgabe des Technikers, Einrichtungen zu treffen, um den Wasserkörper der Sperre vor plötzlichen Erschütterungen zu schützen. — Wenn die Stauweiher flach sind, wenn sie unreine Zuflüsse empfangen,

und der Beckenboden nicht gründlich von allen organischen Resten gesäubert worden ist, kann das W. innerhalb der Sperre zu gewissen Jahreszeiten unappetitliche Eigenschaften annehmen. Es bleibt dann meist nichts übrig, als das Thalsperrenwasser durch Rieselung oder Sandfiltration zu schönen.

Es empfiehlt sich weiteres Material, das zur Beurteilung der Thalsperrenfrage dienen könnte, zu sammeln, besonders ist es nötig, die Beschaffenheit des Thalsperrenwassers durch regelmäßige bakteriologische Unterss. zu kontrollieren. Die Frage, ob Grund- oder Thalsperrenwasser für die Versorgung von Städten vorzuziehen ist, läßt sich nur von Fall zu Fall beantworten. Unzweifelhaft ist aber das W. gut angelegter u. betriebener Thalsperren dem W. vieler Grundwasserwerke durchaus gleichzustellen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 20. Heft 5 u. 6; Sep. v. Vf. Bonn. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Max Gruber und Max Hamburg, *Gutachten des k. k. Sanitätsrats über das Desinfektions- u. Desodorisationsmittel Sanatolyn*. Das Präparat stellt eine schwarzbraune, nach Teer und SO₂ riechende Fl. von stark saurer Rk. dar; D¹⁶. 1,26. Es ist mit W. und A. in allen Verhältnissen mischbar; dieses Gemisch ist trübe und intensiv sauer. Das Sanatolyn enthielt:

KW-stoff	Spuren	Zusammen Kresol	17,53%
Freies Kresol	4,46%	Freie Schwefelsäure	17,86 „
Gebundenes Kresol	13,07 „	Schwefelsäure in Kresolsulfonsäure	9,68 „
Zusammen H ₂ SO ₄	27,54 „	Asche	0,91 „

Wenn man annimmt, daß die durch Dest. abgeschiedene Kresolmenge im Sanatolyn als Kresylschwefelsäure vorhanden ist, und daß die Sulfosäuren ausschließlich Kresolmonoschwefelsäuren sind, so berechnet sich die Zus. des Sanatolyns wie folgt:

Kresylschwefelsäuren	7,76%	Freie Säure (als SO ₃ berechnet)	21,72%
Kresolsulfonsäuren	22,75 „	An Basen gebundene Säure . . .	0,98 „
Freie und mit Basen verbundene Schwefelsäure			14,56 „

Dieses Ergebnis stimmt mit der Angabe des Darstellers des Sanatolyns überein, daß dasselbe durch Mischung von sogen. 100%iger Carbonsäure mit überschüssiger konz. Schwefelsäure unter Beigabe von Ferrosulfat und Verdünnung mit W. hergestellt sei.

Das Präparat ist dem *Sanatol* ähnlich zusammengesetzt, das nach den Vf. besteht aus:

			freie, bzw. ge-			
Kresolen	H ₂ SO ₄	Kresylsulfonsäure	bundene H ₂ SO ₄	freie H ₂ SO ₄	KW-stoffe	
16,67	21,54	28,97	9,21	17,28	ca. 4%	

Das Sanatol enthält nur Spuren von Asche.

Das Sanatolyn dürfte wohl die gleiche Desinfektionswirkung ausüben, wie das darauf von GRUBER untersuchte Sanatol, und demnach in 1, 2 u. 3%igen Lsgg. in solchen Fällen, wo es sich nur um sporenfreie Bakterien handelt, verlässliche Desinfektion herbeiführen, wogegen die Sporen selbst durch konzentriertere Sanatollsgg. nicht sicher werden vernichtet werden.

Vermöge seiner äußeren Eigenschaften und wegen seines hohen Gehaltes an freien SS. ist das Sanatolyn jedenfalls nur zur groben Desinfektion und nur dort anwendbar, wo es nicht mit Dingen in Berührung kommen kann, die durch H₂SO₄ angegriffen werden. (Das Österr. Sanitätswesen 13. 333—35. 8/8.) PROSKAUER.

Herr, *Das Pasteurisieren des Rahms als Schutz gegen die Verbreitung der Tuberkulose durch Butter*. Die Gefahr der etwaigen Verbreitung von Tuberkulose

durch den Genuß tuberkelbacillenhaltiger Butter ist durch das Pasteurisieren des Rahms zu beseitigen. Letzteres hat keinen nachteiligen Einfluß auf die Qualität der Butter, wenn es bei 75—90° geschieht. Es scheint sogar, daß mit der Höhe der Pasteurisierungstemperatur die Güte der Butter zunimmt. Der Kochgeschmack des Rahms geht nicht in die Butter über. Ein 5 Sekunden langes Pasteurisieren des Rahms bei 85° beseitigt die etwaige Gefahr der tuberkulösen Infektion. Für die Praxis empfiehlt sich ein Pasteurisieren des Rahms bei 85° mit einer Dauer von 2 Minuten. Dafür ist die Verwendung von Pasteurisirerapparaten mit sogen. gezwungener Rahmführung Bedingung. (Z. Hyg. 38. 183—97. 27/8. Hyg. Inst. Breslau.)

PROSKAUER.

F. Herr und M. Beninde, *Untersuchungen über das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Butter*. Unter 45 Butterbezugsquellen lieferten 11,1%, bzw. 15,5% tuberkelbacillenhaltige Butter; eine Butterquelle gab dauernd derartige Butter, während bei anderen der Befund wechselnd war. Für Butterunters. ist das OBERMÜLLER'sche Verf. zur Herst. des Impfmaterials zu empfehlen. Bei verdächtigen Obduktionsbefunden sind Organübertragungen in die vordere Augenkammer von Kaninchen zu machen oder zugleich subkutane Übertragung auf Meerschweinchen. Die bisher beschriebenen tuberkelbacillenähnlichen Stäbchen machen bei Injektion in die vordere Augenkammer von Kaninchen weder der Iristuberkulose ähnliche Veränderungen, noch sonst krankhafte Erscheinungen. Der histologische Befund genügt nicht zur Stellung der Diagnose Tuberkulose, ebenso ist das färberische Verhalten nicht immer als differentialdiagnostisches Mittel zwischen Tuberkelbacillen und den ihnen ähnlichen Stäbchen zu verwenden. — Vff. konnten bei 15 Butterproben tuberkelbacillenähnliche Stäbchen in Reinkultur erhalten.

Der Molkereibetrieb hat keinen nachweisbaren Einfluß auf die völlige Ausscheidung der Tuberkelbacillen aus Milch und Milchprodd. Bei infizierter Milch können sich Tuberkelbacillen in der aus ihr gewonnenen Mager-, Buttermilch, Sahne, Butter und im Schlamm finden. Butter u. Zentrifugenschlamm sind am stärksten infektiös. Der nach allen bisherigen Butterunters. sich ergebende annähernde Durchschnittswert für die Verseuchung von Butterproduktionsstellen beläuft sich auf 60 von 444 = 13%. (Z. Hyg. 38. 152—82. 27/8. Hyg. Inst. Breslau.)

PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

E. Debuchy, *Über Katgut*. An Stelle von Katgut und Seide hat man in neuerer Zeit in England die *Viskose* für chirurgische Zwecke zu setzen gesucht. Viskose ist das „Sulfocarbonat der Cellulose“; sie hat zwar große Vorteile, dennoch aber vermochte sie noch nicht, das Katgut zu verdrängen. Vf. schildert die Art u. Weise der Katgutpräparation, insbesondere dessen Sterilisierung, die man sowohl durch Hitze, als auch durch antiseptisch wirkende Stoffe herbeizuführen sucht. Vf. empfiehlt, die Katgutseiten mittels CS₂ zu entfetten, dann in eine 2%ige Lsg. von Höllenstein 5 Tage lang einzulegen u. nach dieser Zeit mit sterilisierter Kochsalzlg. zu waschen. Schließlich werden sie noch mit sterilisiertem W. abgespült und im Autoklaven während einer Woche täglich eine Stunde lang bei 80° C. gehalten oder anstatt dieser Behandlung 2 Tage lang in einer 25%igen alkoh. Zimmtöllsg. aufbewahrt; man wäscht sie im letzteren Falle noch mit A. aus. Die Konservierung des Katguts geschieht durch Carbolöl, absol. A. und dergl. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 151—62. 15/8.)

PROSKAUER.

Robert Koch, *Die Bekämpfung der Tuberkulose unter Berücksichtigung der Erfahrungen, welche bei der erfolgreichen Bekämpfung anderer Infektionskrankheiten*

gemacht sind. In Gemeinschaft mit SCHÜTZ ausgeführte Unterss. zeigten, daß Rinder sich in hohem Maße empfänglich für die Infektion mit dem Bacillus der Rindertuberkulose erwiesen, aber unempfindlich gegen den Bacillus der Menschentuberkulose blieben; es war dabei gleichgültig, ob man die Infektion von der Haut aus oder per os einleitete. Wie die Rinder verhielten sich Schweine, Esel, Schafe und Ziegen. Daraus folgert Vf., daß die menschliche Tuberkulose von der Rindertuberkulose verschieden ist, u. daß die erstere auf das Rind nicht übertragen werden kann. Ob der Mensch für die Rindertuberkulose empfänglich ist, läßt sich direkt nicht beantworten. Auf indirektem Wege kann man aber die Frage schon jetzt entscheiden. Bekanntlich enthält die Milch und Butter sehr oft und in nicht unbedeutlicher Menge die Bacillen der Perlsucht im lebenden Zustande. Wenn die Perlsucht für den Menschen infektiös wäre, dann müssen unter der Bevölkerung der großen Städte, namentlich unter Kindern sehr viele Fälle von Tuberkulose vorkommen, die auf den Genuß von tuberkelbacillenhaltigen Nahrungsmitteln zurückzuführen sind. Aber in Wirklichkeit ist dies nicht der Fall. Eine durch Nahrungsmittel entstandene Tuberkulose kann man nur dann annehmen, wenn der Darm zuerst erkrankt. Dieser Befund ist außerordentlich selten. Die Gefahr der Infektion des Menschen durch Rindertuberkulose ist also, wenn sie bestehen sollte, ebenfalls eine sehr geringe. Den Umfang der Infektion durch Milch, Butter und Fleisch von perlsüchtigen Tieren schätzt Vf. kaum größer, als denjenigen durch Vererbung, und hält derselbe es deswegen für nicht geboten, irgend welche Maßregeln dagegen zu ergreifen.

Die Maßregeln zur Bekämpfung der Tuberkulose, die zu ergreifen sind, erstrecken sich auf Verbesserung der Wohnungsverhältnisse bei der ärmeren Bevölkerung, Unterbringen der Kranken in Spezialkrankenhäuser, Einführung der Anzeigepflicht, Desinfektion und dergl. mehr. (Dtsch. med. Wchschr. 27. Nr. 33. Sep. v. Vf. Vortrag geh. auf dem Tuberkulosekongr. London.)

PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

O. Bütschli, *Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten.* Im Anschluß an Unterss. über Tabaschir u. künstliche Kieselsäuregallerten werden Beobachtungen über die Mikrostruktur des Hydrophans von Hubertusburg, des Halbopals von Telkebánya und des Edelopals mitgeteilt. Hiernach zeigt der Hydrophan bei Unters. mit starken Vergrößerungen den feinwabigen Bau durch die ganze Substanz sehr deutlich. Das Wabenwerk gruppiert sich gleichzeitig auch zu sphärolithischen Gebilden. Er dürfte eine wenig veränderte Kiesellagerte darstellen und unter allen mineralischen Kieselsäuren dem Tabaschir u. dem künstlich hergestellten Kieselgel am nächsten stehen. W. nimmt er weniger auf als der Tabaschir. — Der Halbopal läßt in seiner ganzen M. sphärolithische Kügelchen erkennen, die größeren Kügelchen messen 4—6 μ . Die Kügelchen in sich sind ebenfalls feinwabig gebaut und zeigen eine konzentrische bis schalige Anordnung ihres Wabenwerkes. — Der Edelopal von Vörösagas zeigte sich bei starker Vergrößerung aus ca. 1,7 μ messenden Kügelchen zusammengesetzt, die dicht u. regelmäßig in eine spärliche, schwächer brechende Zwischensubstanz eingelagert waren. Bei sehr starker (3400-facher) Vergrößerung erweisen sich Kügelchen und Zwischensubstanz als feinwabig strukturiert. Die Zwischenmasse ist von den Kügelchen nicht scharf geschieden, sondern nur der letztere verbindende Teil der allgemein wabig strukturierten Opalsubstanz mit etwas weiteren Hohlräumchen als denen der Kügelchen. (Verh. d. naturh.-med. Ver. zu Heidelberg. N. F. 6. 287—348; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 175—76. Ref. BRAUNS.)

HAZARD.

V. C. Butzureau, *Analyse einiger Pyrite.* Vf. hat vier rumänische Pyrite ana-

lysiert: I. von Negulesti [Distr. Neamtz], II. von Paraul Popei [Suceava], III. von Comanesti [Bacau], IV. von Sari [Buzeu]. Die Pyrite zeichnen sich dadurch aus, dafs sie arsenfrei sind, ebenso sind sie goldfrei. Es enthielt:

	I.	II.	III.	IV.
Unlösliches	4,77 %	13,94 %	11,20 %	0,7 %
Mit SiO ₂	3,83 „	12,44 „	9,83 „	—
Al ₂ Fe ₂ O ₃	0,53 „	1,30 „	0,87 „	—
CaMgO	0,41 „	0,20 „	0,50 „	—
Lösliches	95,02 „	85,71 „	88,59 „	—
Fe	44,33 „	—	41,81 „	46,29 „
S	50,09 „	—	46,38 „	53,85 „
SiO ₂	0,09 „	—	0,27 „	—
CaMgO	0,50 „	—	0,13 „	—

Der lösliche Teil von II. enthielt: 0,45% SiO₂, 0,25% CaMgO, 1,08% Cu₂S, 2,25% ZnS, 81,68% FeS₂. (Annales scientifiques de l'université de Jassy 1. 309—12. März. Jassy.) Woy.

V. C. Butzureau, *Über ein neues Lager von Gipskrystallen*. In einer kleinen Schlucht in der Nähe von Vadeni, Distrikt Covurlui, hat Vf. sehr schön ausgebildete Gipskrystalle gefunden. Vf. giebt in 15 Figg. die beobachteten Krystallformen nebst Winkelmessungen. (Annales scientifiques de l'université de Jassy 1. 313—18. März. Jassy.) Woy.

P. Jeremejeff, *Die Resultate der Untersuchungen kleiner Diamantkrystalle von Transvaal*. An einigen, 2—3 mm grossen Diamantkryställchen wurde vermittelt des Mikroskopgoniometers festgestellt die Kombination: $\pm \frac{0}{2} \{x(111 \cdot \bar{1}\bar{1}1)\}$ (vorherrschend), $\pm \frac{64 \text{ O } \frac{64}{63}}{2} \{x(64 \cdot 63 \cdot 1 \cdot 64 \cdot \bar{6}\bar{3} \cdot 1)\}$, $\pm \frac{5 \text{ O}}{2} \{x(552 \cdot 5\bar{5}2)\}$, $\pm \frac{7 \text{ O}}{2} \{x(772 \cdot 7\bar{7}2)\}$. Die letzten drei Formen für Diamant neu. (Verh. russ. min. Ges. [2] 36. 34 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 169. Ref. Doss.) HAZARD.

J. Samojloff, *Turjit und die ihn begleitenden Mineralien aus der Uspenskijgrube im südlichen Ural*. Chemische Zus. dreier Proben:

Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	H ₂ O	Summe	W.-Abgabe bei 110°.
90,1	3,8	6,0	99,9	3,2
91,6	3,8	4,3	99,7	2,5
91,0	2,8	5,25	99,05	1,8.

Das Erz überzieht teils den Limonit in dünnen Krusten, dabei von demselben nicht scharf geschieden, teils tritt es als mächtige M. auf und geht dann allmählich in Siderit oder Limonit über. Der Mn-Gehalt wird nicht auf eine zufällige Verunreinigung zurückgeführt, sondern als Beimischung des Hydrats 2Mn₂O₃·H₂O betrachtet. Beim Erhitzen kein Zerknistern. D. 4,63 (bei 12° C.). Die verschiedenen in der Litteratur verzeichneten DD. des Turjits beruhen wahrscheinlich darauf, dafs zwei verschiedene Hydrate der Zus. 2Fe₂O₃·H₂O existieren, man würde dann *Turjit* (HERMANN) das Hydrat mit D. 3,5, *Hydrohämait* (BREITHAUPT) das mit D. 4,5 nennen. Das Erz der Uspenskijgruben würde dem letzteren zugehören. Einschlüsse in dem Erz bilden: Porphyrtartig zerstreute Albite, Pseudomorphosen von Goethit nach Pyrit, Quarz, Eisenglimmer, Kiesanflüge, Kupferkies, Pseudomorphosen von Eisenoxydhydrat nach Siderit, Baryt. (Bull. Soc. Natur. Moscou 1899. 142—56; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 177—78. Ref. Doss.) HAZARD.

W. Tarassenko, *Materialien zur Beurteilung des chemischen Baues der Kalknatronplagioklase*. Vf. gewinnt aus der Litteratur die Überzeugung, daß man im Grunde genommen mit gleichem Rechte den Zusammenhang bei den Ca-Na-Plagioklasen nach der TSCHERMAK'schen Theorie wie durch die Annahme der Existenz von Plagioklasen genau bestimmter Zus. erklären könne, bei weiteren Unterss. sei vor allen die Frage zu berücksichtigen: krystallisieren aus verschiedenen Magmen Plagioklase bestimmter Zus., oder bildet sich eine ununterbrochene Reihe von Plagioklasgliedern in bestimmten Grenzen für jeden speziellen Fall. Ferner sind möglichst genaue und systematische chemische und optische Unterss. von aus magmatisch ungleichartigen Gesteinen stammenden authogenen Plagioklasen erforderlich, welche für jeden Fundort nach der D. in verschiedene Portionen zu teilen sind. Schliesslich lassen sich aus der partiellen Zers. und Analyse des zersetzten und unzersetzten Teiles wertvolle Resultate erwarten. Vf.'s Unterss. galten den Plagioklasen der Gabbonoritsyenitformation des Gouvernements Kiew und Wolhynien, und zwar solchen vom Dorf Selischtsche und solchen vom Flecken Gorodischtsche, weil da die Plagioklase unter ganz entgegengesetzten Bedingungen zur Ausscheidung gelangten: 1. *Labrador* von Selischtsche. Der Labradorit von Waskowitschi besteht fast ausschließlich aus sehr reinem Labrador, dessen Individuen bis 6 cm Gröfse erreichen. Sorgfältigst in bezug auf Reinheit geprüfetes Material wurde nach der D. in sechs Portionen geteilt, von denen vier in zur Analyse hinreichender Menge ausfielen. Die Analysen wurden mit extra gereinigten Reagenzien durchgeführt und auf Spaltblättchen zuvor die Auslöschungsschiefen auf P und M bei jeder Portion zu wiederholten Malen gemessen. Die Analysen ergaben, daß trotz der abweichenden D. die chemische Zus. aller Portionen übereinstimmt, indem die Differenzen innerhalb der möglichen Fehlergrenzen liegen, während nach der TSCHERMAK'schen Theorie die Abweichungen weit erheblichere sein müßten. Ebenso auffallend ist, daß trotz der gleichen chemischen Zus. die Auslöschungsschiefen in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Bemerkenswert ist ferner die Thatsache, daß sich bei den verschiedenen Proben eine ziemlich bedeutende, aber stets gleiche Menge von Kalisilikat (ca. 6,52%) vorfindet, würde dieselbe durch Orthoklasbeimischung bedingt, so müßte man erwarten, daß sie schwankte, und um so gröfser sei, je kleiner die D. des Labradors wäre, was beides nicht der Fall ist. Nach der gebräuchlichen Schreibweise muß man den Labrador von Selischtsche $Or_1Ab_2An_9$ schreiben, woraus bei Ersatz des Kalisilikats durch Natronsilikat Ab_1An_1 resultiert. Die gefundene mittlere Zus. steht unter 1. — 2. *Labrador* von Gorodischtsche. Hier hat der Labradorit stets Beimengungen (hauptsächlich: Hypersthen und Titaneisen, untergeordnet: Diallag, Biotit, Hornblende, Apatit, Pyrit, Orthoklas, Quarz. Während sich der Labrador von Selischtsche aus einem Magma ausschied, welches fast die gleiche Zus. hatte, wie er selbst, gelangte der von Gorodischtsche aus einem sehr abweichenden Magma (Reichtum an Fe- und Mg-Metasilikat, ferner Orthosilikat und mehr Albitsilikat, als für den Labrador erforderlich) zur Abscheidung. Nach TSCHERMAK muß man erwarten, daß sich hier Plagioklase mit sehr wechselndem Ab- und An-Silikat gebildet haben. Die Beschaffung reinen Materials war hier natürlich erheblich schwieriger als bei dem Material von Selischtsche, doch wurden aus 50 g neun verschiedene Portionen mit abweichender D. gewonnen, die Auslöschungsschiefen gemessen und thunlichst sorgfältige Analysen durchgeführt. Sind die Analysenresultate hier naturgemäß auch nicht so entscheidend wie im ersten Fall, so ergeben sich doch überall erhebliche Abweichungen von den theoretisch ermittelten Mengen. Es können also auch hier nicht verschiedenartige Mischungen von Ab- u. An-Silikat vorliegen. Dem Labrador von Gorodischtsche kommt nach den schwersten, also orthoklasfreiesten Portionen die mittlere Zus. 2. zu und die Formel $Or_1Ab_2An_{12}$ oder $Or_1Ab_9An_{15}$, bezw. Ab_2An_3 . Vf. kommt zu der Überzeugung, daß die Kalknatronplagioklase bestimmte Verbh.

von Albit- und Anorthitsubstanz darstellen, nicht isomorphe oder morphotrope Mischungen repräsentieren. Bezüglich der analytischen Details sei auf das ausführliche Referat im Neuen Jahrbuch verwiesen.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1.	55,28	28,27	10,18	5,17	1,10
2.	53,05	29,77	12,08	4,30	0,80.

(Schrift. Kiewer Naturf. Ges. 16. 365—496; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 180—89. Ref. Doss.) HAZARD.

P. Zemjatschensky, Smaragd und Beryll der uralischen Smaragdgruben. Die 85 Werst nordöstlich von Jekaterinburg gelegenen Smaragdgruben wurden von 1832 an durch den Staat ausgebeutet und lieferten bis 1862 an Smaragd (und Beryll) 2323,49 kg, an Phenakit 82,16 kg, an Chrysoberyll 39,95 kg. Seitdem ist die Ausbeutung durch Privatunternehmer mit wechselndem Erfolg betrieben worden. In der Grube Starskaja fand Vf. die grünen, meist trüben, nicht selten durch gewöhnlichen Beryll ersetzten Smaragde drusenförmig direkt im dunklen Glimmerschiefer oder in Feldspatquarzausscheidungen. Gewöhnlich sind sie zerbrochen, die Bruchstücke durch Feldspat verkitet. Die Smaragde scheinen in einem unbekanntem Muttergestein zur B. gelangt u. so älter zu sein als der Glimmerschiefer. Drei Analysen hellfarbiger Smaragde sind unten unter 1.—3., zwei solche von dem umgebenden dunkelbraunen Glimmer unter 4. u. 5. angegeben. Die starken optischen Anomalien werden auf ungleichmäßige Bildungsverhältnisse und auf gebirgsbildenden Druck zurückgeführt.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BeO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Mn ₃ O ₄	H ₂ O (bezw. Glühverl.)	Summe
1.	66,65	18,43	Sp.	12,9	—	—	—	—	2,19	100,17
2.	66,96	18,58	—	13,1	—	—	—	—	2,1	100,74
3.	65,95	18,95	Sp.	12,89	—	—	—	—	2,20	99,99
4.	40,20	26,22	13,31	—	6,69	10,44	0,87	Sp.	1,81	99,95
5.	40,12	26,19	13,50	—	6,10	10,23	0,80	—	1,87	98,81

Der farblose oder schwach grünliche Beryll aus den Smaragdgruben zeigt keine so starken optischen Anomalien u. besitzt keine zonale Struktur. (Trav. Soc. Natur. St. Pétersbourg. 29. Livr. 5. 1—19. 1900; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 190—91. Ref. Doss.) HAZARD.

Práasil, Der Erzbergbau und seine Entwicklung. Kurze Darstellung der Entwicklung des Eisenerzbergbaues. Alte Fe-Erzgewinnung in Egypten, Palästina, Armenien (Chalybischer Stahl); „Tschudenschürfe“ im Altai, Ural und taurischen Alpen (verfallene Stolln bis 40 m tief ohne schriftliche Überlieferung. Die Chinesen benützten schon 1000 v. Chr. die Magnetnadel (Fe!). Griechen: Fe-Tagebaue in Arkadien, Lakonien, Bötien etc., später Chalkis und Attika (laurische Bergwerke, mit Pb, Ag, Cu); bereits Gesetz betreffs Stehenlassen von Pfeilern in Grubenbetrieb. Römer: offener Tagebau auf Eisenglanz auf Elba, später durch Eroberungen Eisen aus Mitteleuropa (norisches Eisen). Karl d. Gr. dekretiert Anzeigepflicht für alle Bergwerke. Im 11. Jahrhundert Entwicklung des Bergregals, bald auch eines besonderen Bergrechts. Die Verhüttung geschah im Altertum in einfachen Gruben oder niederen Schachtöfen mit Holzkohle. Im 12. Jahrh. arbeitet der steirische Erzbergbau mit „Stücköfen“. Hochöfen erscheinen zuerst im Rheinland im 15. Jahrhundert. Damit entwickelt sich auch der Tiefbau und im Gefolge die Markscheidkunst etc. Der Bergmannsstand gelangt zu Ansehen und Privilegien. Weitere Folge: Entwaldung durch Kohlenbedarf (England). Mitte des 18. Jahrh. erstmalige Verwendung

der Steinkohle zur Eisenverhüttung zu Coalbrookdale (England) Erfindung der Dampfmaschine und Entwicklung der Eisenbahnnetze bringen Berg- und Maschinenbau kombiniert zu sehr hoher Entwicklung, namentlich in England und seit 1871 in Deutschland. An der Spitze der Eisenproduktion steht heute Nordamerika. Günstiger Tagebau am Oberen See, mit Dampfbagger, 25 Tonnen in $2\frac{1}{2}$ Minuten abbaubar. (Mitteil. d. nat. Ges. Winterthur 1899. Heft 2; Geolog. Centr.-Bl. 1. 515. Ref. WEHRLI.)

ETZOLD.

Van Bemmelen, *Zwei neue Fundorte von Raseneisenstein in und unter Moor*. Die von REINDERS entdeckten neuen Fundorte liegen im großen Hochmoor von Drenthe und Groningen, der eine bei Sellingen (Westerwolde), der andere nahe bei Valthe (Valther- u. Weerdingermond). Das erstere befindet sich in einer von hohem Sandboden umgebenen Vertiefung auf einer Sandschicht und bedeckt von einer ca. 0,8 m dicken Moorschicht und scheint aus dem im Boden empordringenden W. entstanden zu sein; auch hat sich dort neben amorphem Ferrocyanat zwischen dem feinen Sande krystallisierten Eisenspat abgesetzt. In dem in knollenförmigen Stücken im Sande vorkommenden Sumpferz wurde auch Ferrosilikat erkannt. Der Raseneisenstein von Valthermond, der in größerer Menge ausgeführt wird, besteht hauptsächlich aus humifizierten und mit Eisenoxyd inkrustierten Stengel- und Wurzelresten und ist daher von röhrenförmiger Struktur; Ferrocyanat ist nicht darin enthalten, wohl aber in der darunter liegenden Schicht, und zwar sowohl amorph als krystallin in sogenanntem „witte Klien“. An dieser Lokalität stammt das Fe nicht aus empordringendem Grundwasser, sondern aus von der Oberfläche in die Moorschicht eingedringendem W. (K. Ak. v. Wet. te Amsterdam versl. d. vergadering d. wis. en nat. afd. v. 29. Dez. 1900. 406—18; Geolog. Centr.-Bl. 1. 517. Ref. VAN CALKER.)

ETZOLD.

M. Sidorenko, *Über die krystallinische Form der in Odessa am 30. Mai (11. Juni) 1899 gefallenen Hagelkörner*. Die deutlich hemimorphen Hagelkörner zeigten ditrigonal-pyramidale Ausbildung (im Sinne GROTH's). Die Flächen waren gewölbt, die Kanten gerundet. Ähnlicher wurde von KLOSSOWSKY am Hagel des 30. Mai 1887 in Alexandria, Gouv. Cherson, beobachtet. (Mém. soc. natur. d. l. Nouv. Russie. [Odessa.] 23. part. I. 129—31; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 175. Ref. Doss.)

HAZARD.

Analytische Chemie.

Carlo Montanari, *Schnelle Bestimmung der Nitate in Böden*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. verwendet das von GRANDVAL und LAJOUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 101. 62) zur Bestimmung der HNO_3 in der Luft u. im Wasser angegebene Verf., das er folgendermaßen auszuführen empfiehlt: 10 oder 20 g der sorgfältig genommenen Probe werden mit 100 ccm destilliertem W. unter häufigem Schütteln einige Stunden stehen gelassen. 50 ccm der filtrierten Fl. werden alsdann mit 1—2 g gereinigter Tierkohle wiederholt durchgeschüttelt und filtriert, 10 oder 20 ccm des Filtrats auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und nach der Behandlung mit dem Reagens von GRANDVAL u. LAJOUX (einer Lsg. von 3 g reinem krystallisierten Phenol in 37 g reiner konz. H_2SO_4 in der Kälte) etwas mit W. verd., mit NH_3 übersättigt und auf 100, 250, 500 oder mehr ccm verd. in der Weise, daß die dabei entstehende Färbung möglichst der einer Vergleichslsg. entspricht, die man dadurch gewinnt, daß man 10 ccm einer Lsg., die 0,7214 g KNO_3 im l = 0,001 g N in 10 ccm enthält, eindampft und den Trockenrückstand, event. noch nach Behandlung mit Tierkohle, um unter ganz gleichen Bedingungen zu arbeiten, auf 1 l verd. Zum Vergleich der Lösungen kann man jedes beliebige Kolorimeter oder aber auch

einfach zwei gleiche Röhrrchen benutzen. Die Berechnung ergibt sich aus den Gleichungen:

$$\frac{n}{h} \cdot 0,001 = \frac{n_1}{h_1} x = \frac{1000}{h} \cdot 0,001 = \frac{n_1}{h_1} x, \text{ bzw. } x = \frac{0,001 \cdot h \cdot n_1}{100 \cdot h_1},$$

in denen h die Höhe in mm der Vergleichslsg., h_1 die der zu prüfenden Fl., n die Zahl der ccm der Vergleichslsg., gewöhnlich = 1000 ccm, n_1 die Zahl der ccm bedeutet, auf die die betreffende Lsg. zu verdünnen war. Man findet so den Gehalt der 10 oder 20 ccm der Lsg. an Salpeterstickstoff. (Staz. sperim. agrar. ital. 34. 690—93. [3/7.] Pisa. Agrik.-chem. Univ.-Lab.) ROTH.

Hugo Ditz, *Über die Bestimmung des Chlorats in den elektrolytischen Bleichlaugen und in den Laugen aus den Absorptionsgefäßen bei der Darstellung des Kaliumchlorats*. Vf. hat die von ihm und KNÖPFELMACHER (Z. f. angew. Ch. 1899. 1195; C. 1900. I. 225) mitgeteilte Methode noch bedeutend vereinfacht. Die zu einer Bestimmung verwendete Laugenmenge soll bei der Unters. von Chloratlaugen ungefähr 0,1 g Chlorat, berechnet als KClO_3 , enthalten. Soll die Menge des Chlorats in Gemischen von Chlorat und Hypochlorit ermittelt werden, so wird man die zu einer Bestimmung verwendete Laugenmenge so wählen, daß der Gesamtverbrauch an $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 40—50 ccm beträgt. Beträgt das Vol. der angewendeten Laugenmenge

25 ccm oder weniger, so werden 50 ccm konz. Salzsäure verwendet. Bei stärker verd. Laugen muß die Salzsäuremenge entsprechend größer genommen werden, also beispielsweise bei Anwendung von 50 ccm der Chlorat enthaltenden Lauge ca. 100 ccm konz. Salzsäure. — Die zur Verdünnung notwendige Wassermenge ist dann entsprechend auch größer zu nehmen. Die abgemessene, Chlorat enthaltende Lauge wird mit 10 ccm einer 10%igen Bromkaliumlösung in die Flasche des App. (Fig. 46) gebracht, und nachdem das Absorptionsgefäß bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe mit 5%ig. Jodkaliumlsg. beschickt worden war, die notwendige Salzsäuremenge (50 ccm) zuzuließen gelassen. Das Absorptionsgefäß wird mit dem Glasstöpsel verschlossen, und nach 5 Min. langem Stehenlassen werden durch den Tropftrichter 500—600 ccm destilliertem W. u. hierauf ca. 20 ccm der 5%ig. Jodkaliumlösung mit mäßiger Geschwindigkeit zulaufen gelassen. Es wird kräftig umgeschüttelt, der Inhalt des Absorptionsgefäßes in die Flasche gedrückt, ersteres nachgewaschen der Aufsatz nach sorgfältigem Abspülen

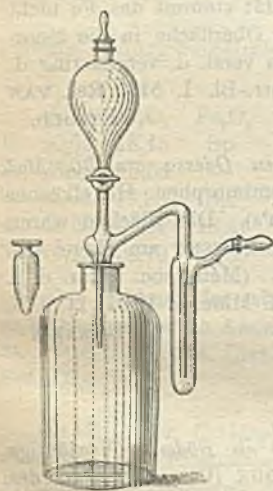


Fig. 46.

durch den Glasstöpsel ersetzt und das ausgeschiedene Jod, mittels $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt. Entspricht nun 1 ccm der Thiosulfatlsg. a g Jod und werden c ccm der Lsg. zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht, so ist g $\text{KClO}_3 = 0,1611 a \times b$, g $\text{KCl} = 0,0980 a \times b$. Bei Anwendung des Verf. zur Bestimmung des Chlorats in den Laugen aus den Absorptionsgefäßen kann die Fl. nach dem Vertreiben des Chlors noch warm in den App. gebracht und die Bestimmung sogleich vorgenommen werden. Der App. ist durch MAX KAEHLER u. MARTINI, Berlin W. zu beziehen. (Chem.-Ztg. 25. 727—28. 28/8. Chem.-technolog. Lab. d. k. k. Techn. Hochschule zu Brünn.) Woy.

Zöpfchen, *Über Verwendung von Goochiegeln zur Kaliumbestimmung mittels Platinchlorids*. Vf. verwendet seit längerer Zeit mit bestem Erfolge statt Papier-

filter Goochziegel zur Filtration des Kaliumplatinchlorids und teilt dies mit, da weder im FRESENIUS, noch in PFEIFFER's Handbuch der Kaliindustrie, noch in der offiziellen Zusammenstellung der in der Stafsfurter Kaliindustrie gebräuchlichen Untersuchungsmethoden die Goochziegelmethode erwähnt wird. (Chem.-Ztg. 25. 726. 28/8.)
Wox.

Lily Gavit Kollock u. Edgar F. Smith, *Die Anwendung der elektrolytischen Methode auf Uran*. Die Vff. teilen die sehr gut stimmenden Versuchsergebnisse über die elektrolytische Fällung des Urans (Journ. Amer. Chem. Soc. 20. 279; C. 98. II. 1216) aus der Lsg. des Acetats, Nitrats, resp. Sulfats mit. Die Badspannung beträgt zwischen 2—5, resp. 16 Volt, N.D.¹⁰⁰. 0,02—0,14, resp. 0,55 Ampère, bei 65—75°. Die Ggw. von Eisen- und Chromsalzen in der Acetatlg. bewirkt Störungen. Die Methode ist auch geeignet zur Trennung von Ba, Ca, Mg u. Zn. Bei Anwesenheit von Zinksalzen ist durch Bedecken der Schale Verdampfung thunlichst zu vermeiden. Kobalt- und Nickelsalze hinderten die Fällung des Urans. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 607—9. 2/9. University of Pennsylvania.)
BÖTTGER.

C. Roscoe Spare u. Edgar F. Smith, *Die elektrolytische Trennung des Quecksilbers vom Kupfer*. Von EMIL GOECKE (Dissertation) ist auf gewisse Fehlerquellen bei der elektrolytischen Trennung des Quecksilbers vom Kupfer bei Ggw. von KCN hingewiesen worden, die namentlich in der Mitfällung des Cu bestehen sollen. Die Vff. teilen die sehr gut stimmenden Ergebnisse von Elektrolysen mit, bei denen Hg/Cu im Verhältnis 1:1, 1:2,5, 1:6,5, 1:11 und 3:1 standen. Die Versuchsdauer ist bei 65° 3—4 Stunden, die Spannung betrug 1,2—1,9 Volt, die Stromdichte N.D.¹²⁶. zwischen 0,01—0,06 Ampère. Einige Trennungen sind mit gleichem Erfolge mit Hg, Cu u. Cd, resp. Hg, Cu, Cd u. Zn durchgeführt worden. Die Vff. stellen Mitteilungen über die Mitfällung von Kohlenstoff, resp. Phosphor aus Phosphaten in Aussicht. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 579—82. 2/9. University of Pennsylvania.)
BÖTTGER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 123514 vom 28/8. 1900. [7/9. 1901].

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, *Apparat zur Verhütung eines Niederschlages von Feuchtigkeit in Oxonapparaten*. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft hat besonders bei Ozonapparaten große Bedeutung. Wenn die Ozonapparate kühler gehalten sind, als die Temperatur war, bei welcher die Trocknung der zugeführten Luft stattfand, kann in den App. zur Ozonisierung ein Niederschlagen von Feuchtigkeit eintreten, wodurch Kurzschluß herbeigeführt wird. Um dies zu vermeiden, ist in dem Ozonapparate eine Platte, bezw. ein Körper aus nichtleitendem Material angeordnet, welcher durch eine Wasserkühlung etwas unter die in dem Ozonapparate herrschende Temperatur gebracht wird, so daß bei einem zu hohen Feuchtigkeitsgehalte der Luft diese Platte zuerst feucht wird, wodurch zwei mit der Platte verbundene Pole einer Stromquelle in Verb. treten, und dadurch ein Stromkreis mit eingeschalteter Alarmvorrichtung geschlossen wird, wodurch ein hörbares Signal gegeben wird, so daß man den Ozonapparat zur Vermeidung von Kurzschluß noch rechtzeitig ausschalten kann.

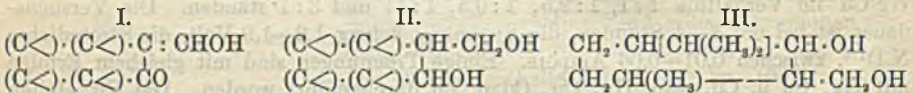
Kl. 12n. Nr. 123222 vom 30/8. 1900. [9/9. 1901].

Ambrose George Fell, New-York, *Verfahren zur Gewinnung von Bleioxyd aus Bleiglanz und anderen geschwefelten Bleierzen*. Man erhitzt das betreffende Blei-

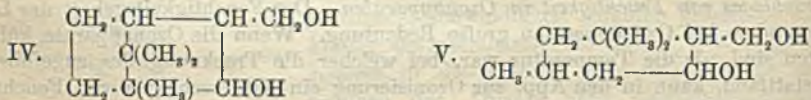
erz zur B. von basischem Bleisulfat mit Bleioxyd unter Luftzutritt, worauf das abgekühlte Reaktionsprod. nachher mit Ätzalkalien gemischt nochmals erhitzt wird. Das entstandene Alkalisulfat wird herausgelöst, die verbleibenden Bleioxyde werden mit h. Lsgg. von Ätzalkalien ausgelaugt u. schliesslich die so erhaltenen bleioxydhaltigen Alkalilsgg. in h. Zustände mit metallischem Blei, vorteilhaft schwammigem Blei, in Berührung gebracht, um den Gesamtleioxydgehalt derselben zu auskristallisierbarem Bleimonooxyd zu reduzieren und die Verwendbarkeit der Ätzalkalilsg. als Lösungsmittel dauernd zu sichern. Ohne Anwendung von metallischem Blei würde nämlich die Ätznatronlsg. mit guten Ergebnissen nur vier- bis fünfmal als Lösungsmittel der Oxyde angewendet werden können, folglich ihr Lösungsvermögen verlieren, weil die Lsg. allmählich mit an Sauerstoff reicheren Oxyden, wie Peroxyd u. Mennige, übersättigt würde. Diese höheren Oxyde würden beim Erkalten der Lsg. nur in geringem Grade niedergeschlagen werden und ihre Ggw. in erheblicher Menge würde die Lsg. des Monooxyds verhindern, d. h. die Ätzalkalilsg. würde als Lösungsmittel für das Bleioxyd im vorliegenden Verf. nicht mehr verwendbar sein.

Kl. 12. Nr. 123909 vom 22/5. 1900. [11/9. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung cyclischer Alkohole. Oxymethylenketone vom Typus I. gehen beim Behandeln mit Natrium in alkoh. oder amyalkoh. Lsg. in zweiwertige cyclische Alkohole (Terpenglykole) (II.) über. So liefert Oxymethylenmenthon bei der Behandlung der alkoh. Lsg. mit Natrium Menthyglykol (III.), das nach dem Behandeln mit



Wasserdampf krystallinisch erstarrt. Das Prod. besteht aus einem Gemisch von *cis*-Menthyglykol und *trans*-Menthyglykol, letzteres bleibt beim Behandeln mit Ä. als farbloses Krystallpulver zurück. Durch Abdampfen der äther. Lsg. und wiederholtes Aufnehmen mit Ä., gewinnt man das aus h. Lg. in glänzenden Prismen krystallisierende *cis*-Menthyglykol, F. 76—78°, Kp₁₆. 164—167°. Das *trans*-Menthyglykol krystallisiert aus h. Bzl. in glänzenden Blättchen, F. 103—104°. Aus Oxymethylen-campher entsteht in analoger Weise Camphyglykol (IV.), Kp₂₀. 174—176°, frisch destilliert eine durchscheinende, geruchlose, campherartige M., die beim Aufbewahren allmählich undurchsichtig weiss wird. Das Prod. kann durch Lösungsmittel nicht in *cis*- und *trans*-Verb. zerlegt werden; das bei der Darst. von Dehydrocamphylcarbinol gewonnene *trans*-Camphyglykol krystallisiert aus h. Bzl. in glänzenden Blättchen, F. 117—118°. Aus Oxymethylen-dihydroisophoron wurde Dihydroisophoryglykol (V.)



dargestellt; die *trans*-Verb. bildet farblose Blätter, F. 103°; die *cis*-Verb. besteht aus einer farblosen Krystallmasse, Kp₁₇. 170°.

Die zweiwertigen cyclischen Alkohole sollen als Vorprodd. für die Darst. von Riechstoffen Verwendung finden.

Kl. 12 p. Nr. 123748 vom 30/1. 1900. [10/9. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 91370 vom 18/12. 95.; früheres Zus.-Pat. 118352; vergl. C. 1901. I. 652.)

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a./M., Verfahren zur Herstellung von Chinin- und Cinchonidinkohlensäureestern. Statt die freien Alkaloide, bezw. deren wasserfreie Salze gemäfs den Patenten 91370 (vergl. C. 97. I. 1141) und 118352 (C. 1901. I. 652) mit Chlorameisensäureestern zu

behandeln, kann man zur Darst. der *Chinin-* oder *Cinchonidin*kohlensäureester auch von den wasserhaltigen Salzen der Alkaloide ausgehen, wenn man die Chlorameisensäureester bei Ggw. von Pyridin zur Einw. bringt. So entsteht aus dem gewöhnlichen 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Chininchlorhydrat und Chlorameisensäureäthylester bei Anwesenheit von Pyridin der bekannte *Chininkohlensäureäthylester*, in analoger Weise erhält man aus dem Cinchonidinchlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + H_2O$, den bekannten *Cinchonidin*kohlensäureäthylester.

Kl. 22a. Nr. 123610 vom 1/6. 98. [30/8. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 121427 vom 13/3. 98.; vgl. C. 1901. I. 1396.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Nitro-p-amidophenolsulfosäure*. Neuc, den Farbstoffen des Hauptpatents sehr nahestehende, sekundäre schwarze Disazofarbstoffe, deren Nuancen aber fast durchweg sehr stark nach Grün, bezw. Tiefschwarz hin verschoben sind, werden erhalten, wenn man in dem Verf. des Hauptpatents die danach verwendete 2-Amido-6-nitrophenol-4-sulfosäure (Nitroamidosaure I) durch die isomere 4-Amido-6-nitrophenol-2-sulfosäure (Nitroamidosaure II.) ersetzt. Zur Darst. dieser Nitroamidophenolsulfosäure wird *p-Amidophenol-o-sulfosäure* unter Rühren in Schwefelsäure von 66° B. bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen.

Nach erfolgter Lsg. wird auf -5° abgekühlt u. ein abgekühltes Gemisch aus gleichen Teilen Salpetersäure von 40° Bé. und Schwefelsäuremonohydrat eintropfen gelassen, so daß die Temperatur stets unter 0° bleibt. Nach erfolgtem Eintropfen wird das Nitrierungsgemisch auf Eis gegossen, die ausgeschiedene Nitrosäure mit k. W. gut gewaschen, gepresst und getrocknet. Die so erhaltene Nitroamidosaure ist fast unl. in A. und in k. W., etwas leichter l. in sd. W. und krystallisiert aus der rotgefärbten Lsg. in Form von glänzenden, blafs rötlichbraun gefärbten Nadelchen. Sie bildet ein Mono- und ein Dinatriumsalz; das erstere löst sich mit rötlichgelber Farbe in W., das letztere ist in W. äußerst ll. mit tief blutroter Farbe. Aus beiden Lsgg. scheidet sich nach Zusatz von Mineralsäuren die freie S. in krystallisierter Form allmählich wieder ab.

Kl. 22a. Nr. 123611 vom 7/7. 98. [3/9. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 121427 vom 13/3. 98.; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Nitro-o-amidophenolsulfosäure*. Den Farbstoffen des Hauptpatents u. des vorst. I. Zus.-Patents sehr ähnliche Farbstoffe werden erhalten, wenn man in dem Verf. des Hauptpatents die danach verwendete 2-Amido-6-nitrophenol-4-sulfosäure durch die isomere 2-Amido-4-nitrophenol-6-sulfosäure ersetzt.

Zur Darst. dieser neuen Amidonitrophenolsulfosäure (Amidonitrosäure III) dient die von POST (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1323) durch Behandeln von Phenol-2,4-disulfosäure mit Salpetersäure dargestellte Dinitrophenolsulfosäure, welche auch in der Patentschrift 27271 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. R. 221) erwähnt ist, und welche auch entsteht, wenn man *p*-Nitrophenol-*o*-sulfosäure weiter nitriert. Dieselbe wurde als verschieden von der in der Patentschrift 121427 beschriebenen Dinitrosäure erkannt und hat die Konstitution $(OH)^1 \cdot (NO_2)_2 \cdot (SO_3H)^2$.

Läßt man nun auf das Dikaliumsalz dieser S. Schwefelalkalien bei nicht zu hoher Temperatur einwirken, so bildet sich das rot gefärbte Salz der neuen Nitroamidophenolsulfosäure. Die aus diesem Salz mittels verd. Mineralsäure abgeschiedene Nitroamidophenolsulfosäure krystallisiert aus h. wss. Lsg. in schönen, fast farblosen Krystallen, welche 1 Mol. W. enthalten. Beim Erhitzen findet gegen 285° unter Verpuffen Zers. statt. Das Monokaliumsalz ist in h. W. mit rötlich gelber Farbe ll.; beim Erkalten scheidet es sich in prächtigen zinnoberroten, lebhaft glänzenden Nadeln aus. Das Dikaliumsalz ist in W. ll., und zwar mit roter Farbe; auf Alkoholzusatz scheidet es sich als bläulich rotes Krystallpulver ab. Chlorbarium fällt das schwerl. Bariumsalz aus.

Kl. 22b. Nr. 123 077 vom 16/11. 1900. [7/9. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 122352 vom 26/7. 1900; vergl. S. 251.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe der Phtaleinreihe*. An Stelle der im Hauptpatent angeführten Polyhydroxylkörper der Benzolreihe läßt sich auch die β -Resorcylsäure mit den substituierten Amidoxybenzoylbenzoesäuren zu beizenfärbenden Farbstoffen kondensieren. Diese Neuerung hat den besonderen Erfolg, daß die Nüancen der Farbstoffe wesentlich röter werden.

Kl. 22a. Nr. 123 612 vom 13/7. 99. [7/9. 1901].

Dahl & Co., Barmen, *Verfahren zur Darstellung eines braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs*. Der neue Farbstoff wird erhalten, wenn man gleiche Moleküle *p*-Amidoacetanilid u. Phenol mit etwa der doppelten Menge Schwefel auf 200—250° erhitzt. Vor den aus den einzelnen Gemengteilen für sich bisher erhaltenen Farbstoffen zeichnet sich der neue Farbstoff durch kräftigeres Färbevermögen, bezw. durch die schönere Farbe etc. aus.

Kl. 22a. Nr. 123 694 vom 4/9. 1900. [7/9. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden schwarzen Schwefelfarbstoffen*. Ungebeizte Baumwolle direkt färbende, schwarze, bezw. grünscharze, durch Kupfern tiefschwarzende Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man die *Chlornitrophenolsulfosäure*, $C_6H_2 \cdot (OH)^1(NO_2)^2(SO_3H)^4 \cdot Cl^6$, oder das *Dichlornitrophenol*, $C_6H_2 \cdot (OH)^1 \cdot Cl^2 \cdot (NO_2)^4 \cdot Cl^6$, welche entstehen, wenn die durch Chlorieren der *p*-Phenolsulfosäure erhaltenen *Mono*-, bezw. *Dichlorphenolsulfosäuren* in wss. Lsg. mit Salpetersäure behandelt werden, mit Schwefel und Schwefelalkalien schmilzt.

Kl. 22a. Nr. 123 922 vom 12/10. 1900. [9/9. 1901].

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe aus p-Oxyphenyl- α_1 - α_2 -nitronaphtylaminderivaten*. Phenylnaphtylaminderivate sind bisher an Stelle der so sehr gebräuchlichen Diphenylaminderivate zur Darst. von Schwefelfarbstoffen nicht verwendet worden, vermutlich, weil eine bequeme Methode zu ihrer Darst. fehlte. Es wurde nun gefunden, daß in dem leicht zugänglichen α_1 - α_2 -Chlornitronaphtalin, seinen Nitro- und Sulfoderivaten das Chloratom sich leicht durch Alphylamidoderivate ersetzen läßt, wobei in glatter Umsetzung *Alphyl- α_1 - α_2 -nitronaphtylaminderivate* entstehen. Zur Überführung in Schwefelfarbstoffe besonders geeignete derartige Alphyl- α -naphtylaminverbb. werden erhalten durch Wechselwirkung von α_1 - α_2 -Chlornitronaphtalin, α_1 - α_2 - α_3 - u. α_1 - α_2 - α_4 -Chlordinitronaphtalin, sowie α_1 - α_2 - β_3 - u. α_1 - α_2 - β_4 -Chlornitronaphtalin-sulfosäure einerseits u. *p*-Amidophenol, sowie *p*-Amidophenol-*o*-sulfosäure ($NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 4 : 3$) andererseits.

Die Kondensation der Chlornitro- u. der zwei Chlordinitronaphtaline wird zweckmäßig in alkoh. Lsg. ausgeführt, indem man molekulare Mengen der Komponenten bei Ggw. schwach alkal. wirkender Salze, wie Natriumacetat, am Rückflußkühler kocht, oder, um die Rk. zu beschleunigen, unter Druck auf 120—140° erhitzt, bis das Chlornaphtalin verschwunden ist.

Die neuen *p*-Oxyphenyl- α_1 - α_2 -nitronaphtylaminderivate liefern bei der Einw. von Schwefel und Schwefelalkali oder Alkalipolysulfiden neue, sehr wertvolle Farbstoffe, die, wenn man von unsulfierten Nitrooxyderivaten ausgegangen ist, ungebeizte Baumwolle direkt tiefschwarz färben, sofern man dagegen sulfurierte Oxynitroverbb. verwendet hat, direkt mehr grünlichschwarze, durch nachfolgende Oxydation auf der Faser in rein Blau, Blau- oder Tiefschwarz überführbare Färbungen erzeugen. Sowohl die direkten als auch die durch Nachoxydation auf der Faser erzielten Nüancen zeichnen sich durch eine vorzügliche Echtheit gegen Wäsche, S., Alkali u. Licht aus.

Von den Ausgangsmaterialien der Farbstoffe beschreibt die Patentschrift die

Darst. des *p*-Oxyphenyl- α_2 - α_4 -dinitro- α_1 -naphthylamins und der *p*-Oxyphenyl- α_2 -nitro- α_1 -naphthylamin- β_2 -sulfosäure, ersteres aus α_1 - α_2 - α_4 -Chlordinitronaphtalin u. *p*-Amidophenol, letztere aus α_1 - α_2 - β_2 -Chlornitronaphtalinsulfosäure (bezw. deren Natriumnsalz) und *p*-Amidophenol. Ersteres löst sich, wie das Mono- und sein isomeres Dinitroderivat, leicht in k. verd. Natronlauge mit anfänglich branroter Farbe, die aber durch Luftoxydation allmählich in Violettbraun übergeht. Aus frisch bereiteten Alkalilsgg. erhält man durch Säurefällung braunrote Nadelchen, die in W. unl., in Bzl. nur schwer, in A., Ä., Aceton und Eg. dagegen sl. sind.

Letztere ist in W. sl., auch in A. zl. und scheidet sich aus konz. h. alkoh. Lsgg. als krystallinisches, braungelbes Pulver aus. In konz. H_2SO_4 löst sie sich mit braunvioletter Farbe, die beim Erhitzen mehr in Violett übergeht. Die braungelben wss. Lsgg. werden durch kohlen saure und kaustische Alkalien braunrot gefärbt. Die aus *p*-Amidophenol-*o*-sulfosäure in analoger Weise erhaltene *p*-Oxy-*o*-sulfophenyl- α_2 -nitro- α_1 -naphthylamin- β_2 , bzw. β_2 -sulfosäure ist so wasserl., daß sie nur unvollständig ausgesalzen werden kann. Zur Schwefelschmelze werden deshalb zweckmäßiger direkt die von Kalk befreiten, konz. Bildungslsgg. dieser SS. verwendet. Die bei der Kondensation von α_1 - α_2 - α_3 - und α_1 - α_2 - α_4 -Chlordinitronaphtalin mit *p*-Amidophenolsulfosäure entstehenden *p*-Oxy-*o*-sulfophenyl- α_2 - α_3 - und α_2 - α_4 -dinitro- α_1 -naphthylamine, die durch Ansäuern, vollständiger noch bei Zusatz von Kochsalz, ausgeschieden werden, sind in W. ll. mit braungelber Farbe, schwerer dagegen l. in A. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit gelbbrauner Farbe. Soda u. Natron färben die wss. Lsgg. braunrot.

Die aus den neuen Ausgangsmaterialien erhaltenen Schwefelfarbstoffe färben Baumwolle dunkelblau-tiefschwarz.

Kl. 22c. Nr. 123695 vom 9/9. 1900. [11/9. 1901].

H. Erdmann, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung von Indigo*. Wendet man das von MILLER u. PLOECHL'sche Verf. zur Darst. von Nitrilen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2021) auf die Orthocarbonsäure des Anilins an, so erhält man ein *Anthranilidoacetonitril*. Dieser neue Körper schmilzt bei 180° und bildet sich glatt, wenn man die Komponenten: Anthranilsäure, Blausäure u. Formaldehyd unter möglichstem Ausschluss von W. und bei Ggw. von Kaliumacetat als Kondensationsmittel zusammenbringt; praktisch werden diese Bedingungen am einfachsten erfüllt, indem man äquimolekulare Mengen von Anthranilsäure, Cyankaliumpulver, Eisessig und Formaldehyd mit einander mischt. Dieses Anthranilidoacetonitril läßt sich nun durch wasserentziehende und oxydierende Mittel in Indigo überführen. Dabei hat sich herausgestellt, daß das Anthranilidoacetonitril zwei reaktionsfähige Wasserstoffatome enthält, von denen das eine durch Metalle, das andere durch Säurereste ersetzbar ist. Soll eine glatte und technisch lohnende Umwandlung in Indigo erzielt werden, so müssen diese beiden Wasserstoffatome durch ein Alkyl u. einen Säurerest ersetzt werden, bevor man die Kondensation einleitet. Zu dem Ende führt man das Anthranilidoacetonitril durch Behandeln mit Methylsulfat und Methylalkohol in den *Anthranilidoacetonitrilmethylester* (F. 106,5°) u. diesen mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in den *Acetantranilidoacetonitrilmethylester* (farblose Nadeln, F. 83°) über, löst diesen in geschmolzenem Naphtalin u. erhitzt unter gutem Umrühren die Schmelze mit Ätzkali längere Zeit von 150° bis auf 170°. Darauf gießt man das bei 100° noch flüssige Naphtalin von der erstarrten dunklen Schmelze ab, behandelt letztere mit Wasserdampf, saugt durch die entstandene gelbliche Lsg. Luft, bis sich aller Farbstoff abgeschieden hat, erhitzt nochmals nahe zum Kochen und säuert mit Salzsäure an, wobei der Indigo sich in leicht filtrierbarer, krystallinischer Form zu Boden setzt; derselbe kann durch Extraktion mit A. gereinigt werden. An Stelle des vorgenannten Methylesters kann man in gleicher Weise auch den *Acetyl-anthranilidoacetonitriläthylester* der Naphtalinalkalischmelze mit gleichem Effekt unterwerfen; derselbe ist ein langsam erstarrendes Öl und wird in gleicher Weise wie der Methyl-

ester aus dem *Anthranilidoacetonitriläthylester* (farblose Krystalle, F. 89°) durch Acetylierung erhalten. Letzteren erhält man durch Behandeln des Silbersalzes des Anthranilidoacetonitrils mit Jodäthyl oder durch Behandeln des Anthranilidoacetonitrils selbst mit Äthylsulfat anstatt, wie vorstehend, mit Methylsulfat. An Stelle des Essigsäureanhydrids können andere organische Säureanhydride verwendet werden. Ebenso kann die Einführung des Säurerestes durch Acetylchlorid und andere organische Säurechloride namentlich dann leicht bewirkt werden, wenn man zur Bindung der entstehenden Salzsäure dem Reaktionsgemisch Pyridin oder andere organische Basen zusetzt.

Kl. 23a. Nr. 122290 vom 29/5. 98. [17/7. 1901].

Ernst u. Hugo Erdmann, Halle a. S., *Darstellung synthetischer Blumengerüche unter Verwendung von Anthranilsäuremethylester*. Der *Anthranilsäuremethylester*, F. 23,5—24°, bildet einen charakteristischen Bestandteil des *Orangenblütenöls* (*Néroliöls*), sowie des *Pommeranzenöls* und der *Riechstoffe der Jasminblüte*. Ähnlich wie durch den Zusatz von Moschus wird auch durch Zusatz von Anthranilsäuremethylester zu anderen Riechstoffen deren Geruch anhaftender, auch verfliegt letzterer dann weniger schnell. So wird durch Vermischen von Anthranilmethylester mit *Limonen* eine Mischung von an Bergamotteöl erinnerndem Geruch erhalten. Gibt man noch *Linalool*, *Linalylacetat*, *Rhodinolformiat* (*Geraniolformiat*) und *Citral* hinzu, so erhält man künstliches *Néroliöl*. Gibt man zum Anthranilsäuremethylester *Benzylalkohol*, *Essigsäurebenzylester* u. *Linalool* hinzu, so erhält man künstliches *Jasminöl*. Durch einen Zusatz von Anthranilsäuremethylester zu *Nitrobenzol* wird dessen scharfer Geruch außerordentlich verfeinert, wodurch man ein wertvolles *Seifenparfüm* erhält.

Kl. 40b. Nr. 123820 vom 16/3. 1900. [10/9. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 82819 vom 18/1. 94.;

vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. R. 885.)

Carl Berg, Eveking, Westf., *Wolfram und Kupfer enthaltende Aluminiumlegierung*. Die Wolframkupferaluminiumlegierung des Hauptpatents kann noch wesentlich verbessert werden, wenn dieser Legierung etwas Zink, in Form von Kupferzink zugesetzt wird. Die Legierung soll nicht weniger als 91—92% Aluminium und 2—7% Zink enthalten.

Kl. 40b. Nr. 123919 vom 25/9. 1900. [10/9. 1901].

Moses Ekker, Erzsébetfalva, u. **Johann Krajcsics**, Budapest, *Verfahren der Herstellung einer silberfarbigen Metalllegierung*. 600 Gew.-Tle. Nickel, 2000 Gew.-Tle. Kupfer, 400 Gew.-Tle. Zink, 10 Gew.-Tle. pulverisiertes Magnesium, 30 Gew.-Tle. Kadmium, 2 Gew.-Tle. Zinkasche und 1 Tl. Aluminium werden schichtenweise in einen Schmelztiegel eingesetzt und geschmolzen, wobei der Mischung in fl. Zustande 1 Gew.-Tl. Salmiakpulver unter Durchrühren zugesetzt wird. Die Legierung soll insbesondere zu Blechen und Drähten gewalzt oder gezogen werden, sie oxydiert nicht an der Luft, verliert bei 100° ihren Glanz nicht und ist vollkommen säurebeständig.

Kl. 421. Nr. 123677 vom 5/9. 1900. [10/9. 1901].

Friedrich de Mare, Brüssel, *Quecksilberrotationsluftpumpe*. Die Quecksilberrotationspumpe soll besonders zum Heben des Quecksilbers bei Quecksilberluftpumpen Verwendung finden. Sie ist im wesentlichen eine Zentrifugalpumpe, welche zu gleicher Zeit das Quecksilberreservoir bildet und auf diese Weise stets betriebsfähig ist, was bei den anderen Rotationspumpen nicht zutrifft, welche stets vor dem Gebrauch mit der zu hebenden Fl. gefüllt werden müssen, um betriebsfähig zu werden.

Um dies zu erreichen, kommuniziert das Quecksilberreservoir mit der Flügelradkammer und ist etwas höher angeordnet, um so den Eintritt des Quecksilbers unter Luftabschluss erfolgen zu lassen.