

## Apparate.

**W. C. Heraeus**, *Modifizierter Goochziegel*. Auf NEUBAUER's Veranlassung sind Platingoochziegel hergestellt worden, bei denen die Asbestschicht durch eine Schicht festgebrannten Platinmohrs ersetzt ist. Dieselben sind stets gebrauchsfertig u. eignen sich zur Filtration aller Ndd., welche sich durch Lösungsmittel entfernen lassen, sowie für Serienanalysen, namentlich für Phosphorsäure- und Kalibestimmungen. (Z. f. angew. Ch. 14. 923. 10/9.) Woy.

**J. M. Pickel**, *Eine automatische Filterauswaschvorrichtung*. Die Vorrichtung besteht darin, daß über den Trichter mit dem Filter ein anderer gestülpt ist, der dazu dient, das von einem Reservoir gelieferte W. möglichst gleichmäßig über das Filter zu verteilen. Die regelmäßige Füllung des Trichters wird durch einen Heber nach Art des bekannten im App. von SOXHLET bewirkt, der seinerseits durch den Wasservorrat im Reservoir gespeist wird. Das Tempo der Bethätigung des Hebers und damit das Füllen des Filters wird durch Einschalten zweier Schraubenquetschhähne geregelt. Die Dimensionen sind nach den benötigten Mengen Waschw. zu bemessen. Zweckmäßig ist es, den Durchmesser des Gefäßes mit dem Heber nicht zu weit zu bemessen, da sonst, wenn der Heber erst nach einigem Überdruck in Thätigkeit tritt, das Filter bis über den Rand mit W. angefüllt werden kann. Der Vf. hat den App. zur Extraktion von künstlichen Düngemitteln nach seinen Erfahrungen mit gutem Erfolge angewendet. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 589 bis 593. 2/9. [Juni.] Raleigh. Laboratory of Dr. PICKEL.)

BÖTTGER.

**B. Woring**, *Ein neues Laboratoriumsbarometer mit automatischer Nulleinstellung* (Fig. 47). Man schließt bei *G* einen Gummidruckballon an und treibt Quecksilber durch das Rohr *S* in das obere Gefäß *V*, bis die Spitze *A* von Quecksilber bedeckt ist. Läßt man den Druck nach, so fließt das Quecksilber zurück, bis eben die feine Spitze *A* mit der Oberfläche des Quecksilbers abschneidet. Das Barometerrohr *B* ist mit der Stahlarmatur *L V* aufgesetzt. Der Vf. beschreibt ferner einen Nonius für Barometerablesungen. (Z. physik. Ch. 38. 326—330. 17/9. Grunewald-Berlin.)

BODLÄNDER.

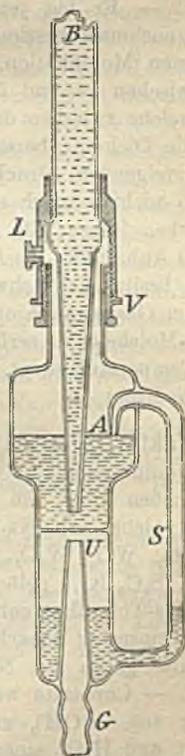


Fig. 47.

## Anorganische Chemie.

Heinrich Biltz, *Dissociation der Schwefelmolekeln S<sub>8</sub>*. Die Gasdichte des Schwefels ist zuerst (um 1835) von DUMAS u. von MITSCHERLICH bestimmt worden; aus den von ihnen erhaltenen Zahlen schloß man, daß dieses Element aus sechsatomigen Molekeln bestände; LIEBIG, welcher die Verss. von DUMAS u. MITSCHERLICH wiederholte, erhielt äußerst schwankende Resultate, die er nicht veröffentlichte (vgl. seine Briefe an BERZELIUS). DEVILLE u. TROOST stellten 1860 fest, daß der Schwefeldampf bei etwa 860° aus Molekeln S<sub>8</sub> besteht. BILTZ widerlegte 1888 die Resultate von DUMAS und MITSCHERLICH und zeigte, daß unterhalb 800° die Gasdichte größer ist, als Molekeln S<sub>8</sub> entsprechen würde, und bei 468° = 7,8 wird, ohne daß irgendwie konstante Werte zu finden wären. BECKMANN u. andere stellten dann auf kryoskopischem und ebullioskopischem Wege fest, daß in Schwefelsgg. Molekeln S<sub>8</sub> vorhanden sind. 1890 wurde die Hypothese aufgestellt, daß die S<sub>8</sub>-Molekeln primär in S<sub>6</sub>- u. S<sub>4</sub>-Molekeln zerfielen, welch' letztere sich dann weiter in S<sub>2</sub>-Molekeln spalteten. Für diese Annahme schienen die Zahlen von BILTZ zu sprechen, nach welchen die Dissociation des Schwefels zwischen 490 und 530° langsamer, als einem normalen Zerfall entsprechen würde, vor sich ging. — Der Vf. macht jedoch darauf aufmerksam, daß seine älteren Zahlen ihm nicht genau genug erscheinen, um sie zur Begründung einer stufenweisen Dissociation der S<sub>8</sub>-Molekeln zu verwenden. — Er hat jetzt in Gemeinschaft mit G. Preuner die *Gasdichte des Schwefels* nochmals bestimmt, u. zwar nach DUMAS mit der von HABERMANN vorgeschlagenen Modifikation. Die Temperatur wurde konstant erhalten, der Druck jedoch zwischen 14 und 540 mm variiert. Beim Kp. des Schwefels ergab sich eine Kurve, welche zwischen den Drucken 150 u. 550 mm fast geradlinig und wagerecht verlief; die Dichten überstiegen hierbei den für S<sub>8</sub> berechneten Wert 7,75, wuchsen aber mit steigendem Druck so wenig, daß ein Erreichen der für S<sub>8</sub> zu erwartenden Zahl 8,86 nicht möglich erscheint. Zwischen 120 und 20 mm beschreibt die Kurve einen starken Bogen; die Krümmung ist jedoch völlig stetig, so daß sie nicht den geringsten Anhalt für die Annahme von S<sub>7</sub>-, S<sub>6</sub>-, S<sub>5</sub>-, S<sub>4</sub>- oder S<sub>3</sub>-Molekeln bietet. — Demnach besitzt der Schwefel nur zweierlei Molekeln: S<sub>8</sub> in Lsgg. und S<sub>8</sub> in vollkommenem Gaszustande oberhalb 850°. Schon beim Kp. des Schwefels beginnen die S<sub>8</sub>- in S<sub>2</sub>-Molekeln zu zerfallen, und die Menge der letzteren wächst in dem Maße, wie die Temperatur steigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2490—95. 28/9. [9/7.] Chem. Univ.-Lab. Kiel.)

STELZNER.

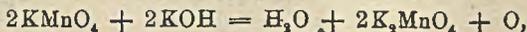
Fr. Faktor, *Über die Einwirkung des Natriumthiosulfats auf einige Metallsalze*. Auf Ammoniummolybdat wirkt eine Lsg. von Natriumthiosulfat reduzierend ein; es entsteht neben MoO<sub>3</sub> ein Hydrat des Molybdändioxyds, MoO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Natriumwolframat giebt, mit Na-Thiosulfat und wenig HNO<sub>3</sub> erwärmt, ein Gemisch der Oxyde WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Aus Uranylнитrat u. Na-Thiosulfat bildet sich *Uranylthiosulfat*, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>UO<sub>2</sub>; gelber Nd., der beim Glühen U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liefert. — Aus Beryllium-sulfat u. Na-Thiosulfat entsteht *Berylliumthiosulfat*, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Be·11H<sub>2</sub>O. — Chinon wird von Na-Thiosulfat zunächst zu Chinhydrin, dann zu Hydrochinon reduziert. — Mangansalze geben mit Na-Thiosulfat und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einen braunen Nd. von Manganhydroxyd. — Chromate werden von Na-Thiosulfat bei Ggw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Ausscheidung von Cr(OH)<sub>3</sub> zu Chromsalzen reduziert. — Kobaltsalze geben mit Na-Thiosulfat und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einen schwarzen, Nickelsalze einen blaugrünen Nd. (Pharm. Post 34. 485—87. 15/9.)

HENLE.

E. Baur u. R. Marc, *Über die Lumineszenzspektren der seltenen Erden*. Von

MUTHMANN u. BAUR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1748; C. 1900. II. 233) sind drei Spektren beschrieben worden, welche, in Übereinstimmung mit den älteren Anschauungen von CROOKES, dem *Lanthan*, *Yttrium* und *Gadolinium* zugesprochen wurden, unter dem gleichzeitigen Hinweis, daß gewisse Verunreinigungen diese Spektren stark modifizieren, bezw. ganz zum Verlöschen bringen können. — Es hat sich nun zeigen lassen, daß die genannten seltenen Erden in völlig reinem Zustande überhaupt kein diskontinuierliches Spektrum besitzen, und daß die früher beobachteten Spektren von kleinen Mengen *Erbium*, *Neodym* und *Praseodym* herrührten. LECOQ DE BOISBAUDRAN hat also CROOKES gegenüber in dem Sinne Recht, daß die Ytter- und Gadolinerden für sich nicht leuchten; seine Annahme von neuen, jene Spektren hervorruhenden Elementen wird dagegen hinfällig. — Es ist den Vf. gelungen, mit gewissen festen Lsgg. von *Erbium*, *Neodym* und *Praseodym* in Kalk genau dieselben Spektren zu erhalten, welche früher dem *Lanthan*, *Yttrium* und *Gadolinium* zugeschrieben wurden. Material, welches das typische „*Yttriaspektrum*“ zeigte, gab, als die Fraktionierung zur Entfernung der letzten Spuren *Erbium* fortgesetzt wurde, von neuem das „*Gadoliniumspektrum*“; Mischungen von 1 Th. *Neodym*-, bezw. *Erbiumsulfat* mit je 100 Th. *Calciumsulfat* zeigten genau die bisher dem *Gadolinium* und *Yttrium* zugeschriebenen Spektren. — Das Leuchten der *Yttriumpräparate* von MUTHMANN und BAUR dürfte durch Spuren von *Erbium* und *Neodym*, die Lumineszenz des *Lanthansulfats* durch etwas *Praseodym* hervorgerufen sein. — In der vorliegenden Abhandlung sind die Spektren zahlreicher Mischungen der bunten Erden mit indifferenten Stoffen abgebildet. Es zeigte sich, daß diese Mischungen am besten leuchten, wenn der Gehalt an wirksamer Substanz nur  $\frac{1}{10}$  bis 1% beträgt; bei 5% verblassten die Spektren schon stark, bei 10% verschwanden sie meist ganz. Die Farbe des Lichtes ist mit der Art des festen Lösungsmittels veränderlich; mehrere farbige Oxyde beeinflussen sich gegenseitig in mannigfaltigster Weise und vermögen das Leuchten ganz zu verhindern. — Das beste feste Lösungsmittel für die Gewinnung der Lumineszenzspektren ist der Kalk, weniger gut sind *Barium-* und *Strontiumsulfat*, ganz ungeeignet *Aluminium-* und *Zinksulfat*; die Ggw. größerer Mengen *Eisen* beeinträchtigt die Leuchtkraft der Präparate sehr stark. — Die von CROOKES (J. Chem. Soc. London 55. 272) für die *Zerlegbarkeit des Yttriums und Gadoliniums* angeführten Gründe werden durch die folgende Beobachtung entkräftet: Werden *Neodym-* und *Erbiumsulfat* in *Calcium-* oder *Yttriumsulfat* im Verhältnis 1 *Neodym* : 4 *Erbium* gel., so treten die Spektren beider nebeneinander und mit gleicher Intensität auf; in dem Maße, wie die Menge des *Neodyms* vergrößert wird, verschwinden die *Erbiumlinien*; umgekehrt läßt sich aber auch das *Neodym* durch Vergrößern der *Erbiummengen* zum scheinbaren Verschwinden bringen. — Das *Samarium* weist im sichtbaren Teil des Spektrums kein Lumineszenzspektrum auf, besitzt aber vielleicht Linien im Ultraviolett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2460 bis 2466. 28/9. [29/6.] Chem. Lab. d. Techn. Hochsch. München.) STELZNER.

G. Kassner und H. Keller, *Über mangansaures und manganisaures Barium*. Durch eine Arbeit von A. JOLLES über Manganate und Manganite (Zeitschr. für Naturw. [4] 5. 425) veranlaßt, haben Vf. das Studium des *Bariummanganats* wieder aufgenommen. Sie sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die Darst. des *Kaliummanganats* gelingt in glatter Weise und befriedigender Ausbeute nicht nach der von JOLLES aufgestellten Gleichung:



sondern erfordert eine größere Menge *Kaliumhydrat*, etwa die  $1\frac{1}{2}$ -2-fache Menge, um Zers. beim Lösen zu vermeiden. — 2. In der Zus. des gefällten *Bariummanganats* spielt neben den unvermeidlichen Verunreinigungen von *BaCO<sub>3</sub>* und *Manganoxyden*

auch ein Gehalt an nachträglich entstandenem Bariumpermanganat eine Rolle. — 3. Daß das Molekül  $\text{BaMnO}_4$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  chemisch, bezw. als Krystallw. bindet, trifft nicht zu, da die Präparate der Vf. nach dem Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur 2,97% W. und nach dem Trocknen im Vakuum nur noch 1,14% enthielten, während der Zus.  $\text{BaMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ein Gehalt von 6,57% W. entsprechen würde. — 4. Die Reduktion des Bariummanganats zu Manganit wird besser durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ , als durch Ferrocyanium bewirkt, da bei Anwendung des letzteren leicht Eisen in das Präparat gelangt, u. beim Auswaschen desselben die Dissoziation des Manganits in  $\text{BaO}$ , bezw.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u.  $\text{MnO}_2$ , eine viel weitergehende ist. — 5. Die Zus. des Bariummanganits nach der Formel  $\text{BaMnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erscheint richtig; die Präparate der Vf. enthielten je nach der Dauer des Trocknens 16,3, 8,9 (nach 4 Wochen), 6,8 (nach 12 Wochen) % W., während obiger Formel 6,9% W. entsprechen. (Arch. der Pharm. 239. 473—90. 18/8. u. 17/9. Münster. Pharm. Abteil. d. chem. Inst. d. Kgl. Akademie.) DÜSTERBEHN.

**Viktor Lenher**, *Die Sulfohaloide des Bleies*. Bleichlorosulfid,  $\text{PbS} \cdot \text{PbCl}_2$ , sowie das entsprechende Bromsulfid entstehen leicht durch Einw. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf eine Lsg. von  $\text{PbCl}_2$ , bezw.  $\text{PbBr}_2$  in  $\text{HCl}$ , bezw.  $\text{HBr}$ . Bleijodosulfid entsteht schwieriger durch Einw. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf eine Lsg. von Bleijodid in Jodkalium oder durch Hinzufügen einer wss.  $\text{H}_2\text{S}$ -Lsg. zu einer Lsg. des Bleijodids in konz. Jodwasserstoffsäure. In jedem Falle besitzt es die Zus.  $\text{PbS} \cdot 4\text{PbJ}_2$ . Bleifluorsulfid konnte bisher nicht erhalten werden.

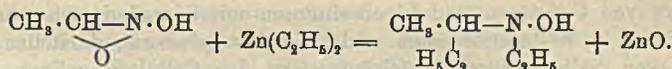
Die Bleisulfohaloide sind nicht sehr beständig u. entstehen nur unter bestimmten Bedingungen. Löst man z. B.  $\text{PbS}$  in konz.  $\text{HBr}$  und verdünnt mit W., so fällt zu nächst gelbes Bromid aus, welches sich bei weiterer Verdünnung durch den in Lsg. gebliebenen  $\text{H}_2\text{S}$  in rotes Sulfobromid umwandelt. Verdünnt man weiter und läßt die Lsg. stehen, so bildet sich schwarzes Sulfid. Die B. der Bleisulfohaloide hängt daher ab von dem Vorhandensein eines bestimmten Verhältnisses zwischen den in der Lsg. der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure vorhandenen Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  und Halogenblei. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 680—82. 19/9. [19/6.] Madison, Wis. University of Wisconsin.) FAHRENHORST.

## Organische Chemie.

**Samuel Auchmuty Tucker** und **Herbert B. Moody**, *Vergleichung der Löslichkeit von Acetylen und Äthylen*. Die gebräuchliche Methode der Bestimmung des Acetylen mittels alkal. oder saurer Kupferchlorürlsg. erlaubt keine Trennung von Acetylen und Äthylen, da letzteres Gas von der Lsg. zum größten Teil absorbiert wird. Von den übrigen zur Absorption des Acetylen empfohlenen Fl. nehmen A. und Aceton ebenfalls Äthylen auf und sind zur Trennung nicht brauchbar. Andererseits löst das beste Absorptionsmittel für Äthylen, rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Acetylen in bedeutender Menge. Als einziges Mittel, die beiden Gase zu trennen und gesondert zu bestimmen, erwies sich ammoniakalische Silbernitratlsg., hergestellt durch Auflösen von 10 g  $\text{AgNO}_3$  in 500 ccm W., Ansäuern mit  $\text{HCl}$  und schwaches Übersättigen mit  $\text{NH}_3$ . Eine solche Lsg. absorbiert Acetylen reichlich, wenn auch etwas langsamer, als Kupferchlorürlsg., unter B. der Verb.  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ , während sie auf Äthylen fast gar keinen lösenden Einfluss hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 671—74. 19/9. [12/6.]) FAHRENHORST.

**A. Sabanejew** und **M. Prosin**, *Untersuchung einer neuen Klasse organischer Verbindungen: Isonitrile und cyclische Nitrile*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 823 bis 828. 5/9. — C. 1901. II. 27.) HESSE.

L. Mamlock und R. Wolfenstein, *Zur Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Fettamine.* (II. Mitteilung.) Wie die Vff. bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 159; C. 1900. I. 454) mitgeteilt haben, erhält man bei der Einw. von Wasserstoffsperoxyd auf Dipropylamin  $\beta$ -Dipropylhydroxylamin,  $(C_3H_7)_2N \cdot OH$ , bei der Einw. auf Tripropylamin dagegen Tripropylamin-N-oxyd,  $(C_3H_7)_3N : O$ . Derartige  $\beta$ -Dialkylhydroxylamine besitzen starke Reduktionskraft, sind unzers. destillierbar und geben mit schwefliger S. alkylierte Sulfaminsäuren; im Gegensatz hierzu zeigen die Trialkylamin-N-oxys keine reduzierenden Eigenschaften, zerfallen bei der Destillation und vereinigen sich mit  $SO_2$  zu N-Oxytrialkylsulfaminsäureanhydriden. — Die von BEWAD (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**. 125) aus Nitroäthan und Zinkäthyl erhaltene Base ist isomer mit dem von DUNSTAN u. GOULDING (J. Chem. Soc. London **75**. 793; C. **99**. II. 618), sowie LACHMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1025; C. 1900. I. 1066) auf anderem Wege gewonnenen Triäthylamin-N-oxyd; beide Verbb. gaben jedoch bei der Reduktion eine Base, die für Triäthylamin angesehen wurde. — Die Aufklärung der Konstitution der BEWAD'schen Base, welche im übrigen das Verhalten der obigen  $\beta$ -Dialkylhydroxylamine zeigt, gelang den Vff. nun in gleicher Weise wie BEWAD (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 455; J. pr. Chem. [2] **63**. 94. 193; C. 1900. II. 724. 942) durch Reduktion; hierbei zeigte es sich, daß in diesem Falle nicht Triäthylamin, sondern das isomere Äthyl-*sec*-butylamin entsteht. Die BEWAD'sche Base ist mithin als Äthyl-*sec*-butylhydroxylamin aufzufassen, dessen B. unter Zugrundelegung einer tautomeren Form des Nitroäthans, durch folgende Gleichung wiederzugeben wäre:



*Darstellung des Tripropylamin-N-oxys aus  $\beta$ -Dipropylhydroxylamin oder Hydroxylamin.* 2 g Dipropylhydroxylamin, 3 g Propyljodid u. überschüssiges Na-Propylat bleiben in propylalkoh. Lsg. 2 Tage bei 60–70° stehen, dann wird mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Den Rückstand extrahiert man mit A.-Ä., verdampft den Extrakt, l. in wenig W. u. fällt mit Pikrinsäure das Tripropylaminoxydpikrat (F. 130°). — 3 g Hydroxylaminchlorhydrat werden mit 7 g Propyljodid und überschüssigem Na-Propylat in Propylalkohol einige Tage stehen gelassen, dann wird mit Salzsäure neutralisiert, der Propylalkohol im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Natronlauge behandelt, das als Nebenprod. entstandene Dipropylhydroxylamin (saures Oxalat,  $C_6H_{16}ON \cdot C_2H_2O_4$ , F. 139°) ausgeäthert und hierauf das Tripropylaminoxyd mit Chlf. ausgeschüttelt. — Läßt man  $H_2O_2$  auf Tripropylamin in Ggw. des zur Lsg. erforderlichen Acetons einwirken, so erhält man das *Tripropylamin-N-oxydhydrat*,  $(C_3H_7)_3N(OH)_2$ , als weiße krystallin. M., die nur unter gleichzeitiger Zers. W. abgibt; durch Einw. von  $PCl_5$ , salpetriger oder schwefliger S. geht das Oxyd in *Tripropylamin* über. Die schweflige S. bewirkt diese Reduktion jedoch nur in h. wss Lsg.; in der Kälte addiert sie sich zu *N-Oxytri-propylsulfaminsäureanhydrid*,  $(C_3H_7)_3N - SO_2$ ; seidenglänzende Kryställchen aus W.;

F. 159°; ll. in A., Aceton, Chlf.; unl. in W., Lg.; reagiert neutral; liefert beim Erhitzen mit W. Tripropylaminsulfat; entsteht auch durch Einleiten von Schwefeltrioxyddämpfen in eisgekühltes Tripropylamin. — Die bisher aus  $\beta$ -Dipropylhydroxylamin u. schwefliger S. erhaltene *Dipropylsulfaminsäure*,  $(C_3H_7)_2N \cdot SO_2 \cdot OH$ , kann man direkt aus Dipropylamin bereiten, indem man 5 g dieser Base unter Kühlung mit 15 g Sulfurylchlorid übergießt, nach Beendigung der ersten heftigen Rk. noch 3 Stdn. erwärmt, das entstandene Chlorid der S. mit W. zerlegt, die Lsg. eindampft und den Rückstand mit Bzl. erschöpft. Die Ausbeute an dem aus Bzl. durch Lg. ge-

fällten Prod. vom F. 135° beträgt 42% der Theorie. — *Darstellung der Bewad'schen Base* ( $\beta$ -Äthyl-sec.-butylhydroxylamin). 60 g Zinkäthyl, gel. in 70 ccm trockenem Ä., läßt man unter Luftabschluß 3 Wochen auf 18,5 g Nitroäthan einwirken, gießt die Lsg. dann in Eiswasser, wobei sich Äthan entwickelt u. Zinkhydroxyd abscheidet, behandelt mit Wasserdampf, neutralisiert das Destillat mit Salzsäure, dampft die wss. Schicht desselben ein (die ätherische Schicht enthält etwas Nitroäthan), übersättigt den Rückstand mit Natronlauge, trocknet die sich abscheidende ölige Base mit Na-Sulfat und fraktioniert.  $K_{P_{75}}$ . 84—87°;  $K_{P_{60}}$ . 154—157°; ll. in Ä.; wl. in W.; reduziert FEHLING'sche Lsg. schon in der Kälte; wird von  $Zn + HCl$  zu Äthyl-sec.-butylamin,  $(C_2H_5)(C_4H_9)NH_2$ , reduziert; vereinigt sich mit  $SO_2$  in Bzl. zur Äthyl-sec.-butylsulfaminsäure,  $(C_2H_5)(C_4H_9)N \cdot SO_2 \cdot OH$ . Amorph; F. 89—93°; ll. in W., A., Aceton, Bzl.; wl. in Ä.; unl. in Lg.; das Ba-Salz ist in W. sl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2499—2505. 28/9. 1901. [12/11. 1900.\*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

de Forcrand, *Über das Molekulargewicht des Chloralhydrats beim Siedepunkt*. Vf. wendet die früher (S. 676) gegebene Regel auf Chloralhydrat an und folgert aus seiner Betrachtung, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen sei, daß die Dissociation des Chloralhydrats beim Kp. nicht vollständig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 474—76. [16/9.\*]) HESSE.

C. F. Cross, E. J. Bevan u. R. L. Jenks, *Über die gemischten Ester der Cellulose und das Verhalten der Cellulose zur Nitriersäure*. Durch aufeinander folgende Behandlung von Cellulosen und Lignocellulosen mit Säurederivaten kann man gemischte Ester, z. B. *Acetobenzoate* und *Nitrobenzoylnitrate*, darstellen. Auch die Bereitung von Salpetersäureschwefelsäureestern der Cellulose gelingt, wenn man Baumwolle in geeigneter Weise mit dem üblichen Nitriergemisch behandelt u. das Prod. vorsichtig mit k. W. auswäscht. Der Gehalt des Reaktionsprod. an gebundener Schwefelsäure ist um so größer, je mehr sich das Säuregemisch in seiner Zus. dem Monohydrat nähert; auch die Verkürzung der Einwirkungsdauer wirkt günstig. Die entstandenen *Cellulosesalpeterschwefelsäureester* werden von sd. W., sowie von wss. Aceton hydrolysiert. — Aus den Verss. der Vf. geht hervor, daß sich die Schwefelsäure bei der Darst. der Nitrocellulose nicht ausschließl. auf die Rolle eines wasserbindenden Agens beschränkt, wie bisher allgemein, auch noch von LUNGE u. BEBIE (Z. f. angew. Ch. 14. 483. 507. 537. 561; C. 1901. II. 34. 92) angenommen wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2496—99. 28/9. [4/7.] London.) STELZNER.

Edgar Wedekind, *Über die Additions Grenzen tertiärer Amine*. Die Arbeit ist eine Ergänzung der vorläufigen Mitteilung des Vf.'s über die sterischen Verhältnisse des fünfwertigen Stickstoffs (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 511; C. 99. I. 840).

Nach Beobachtungen von MENSCHUTKIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1398; C. 95. II. 277) erreicht die Raumerfüllung bei rein aromatischen Aminen leicht ihr Maximum. Die Additionsfähigkeit ist aber noch beschränkter bei quaternären Basen, denn Salze des Diphenyldimethylammoniums konnten bisher nicht dargestellt werden. Für gewöhnliche Salze scheint daher im System  $N(C_6H_5)_3$ , für quaternäre dagegen schon in der Kombination  $CH_3 \cdot N(C_6H_5)_3$  die Bildungsgrenze vorzuliegen. Bemerkenswert ist jedenfalls der stark deprimierende Einfluß des negativen Phenyls auf die Additionsfähigkeit tertiärer Amine. Während Phenylgruppen einen mit ihrer Zahl wachsenden spezifischen Einfluß üben, setzen fette Radikale — wie sich in einer Versuchsreihe zeigte, in der Dimethylanilin als tertiäre Base zu Grunde lag, und die Radikale Methyl, Äthyl, Allyl, Normal- und Isopropyl, Normal- u. Isobutyl, Isoamyl und Benzyl in Gestalt ihrer Jodide herangezogen wurden — mit zunehm-

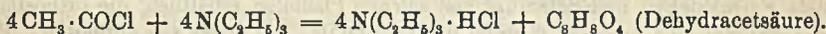
der C-Atomzahl und beginnender Verzweigung der Kohlenstoffkette (Isoalkyle) das Vermögen, quaternäre Ammoniumverb. zu bilden, außerordentlich schnell herab.

Die Schwierigkeiten zur B. gewisser Systeme nach der angegebenen Methode sind indessen keine absoluten, auf anderem Wege verschwinden sie teilweise oder ganz; so entsteht das Salz  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$  durch Addition von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  an Dimethylanilin nur in geringer Ausbeute, fast quantitativ dagegen bei der Vereinigung von Methyläthylanilin mit  $\text{CH}_3\text{J}$ . Offenbar spielen manche Alkyle dynamisch eine andere Rolle, je nachdem sie als Additionskomponenten im Halogenalkyl auftreten oder sich in einem tertiären Amin vorfinden; in letzterem Falle scheint der reaktionshemmende Einfluss ein wesentlich geringerer zu sein.

Bei vollständig asymmetrischen Ammoniumbasen kann man sogar zuweilen drei verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten beobachten; so ist z. B. die B. des Systems  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{J}$  durch Addition von Benzyljodid an Allyläthylanilin, von Allyljodid an Äthylbenzylanilin und von Äthyljodid an Benzylallylanilin möglich, aber nur der erste Weg liefert ein krystallisiertes Produkt in befriedigender Ausbeute.

*Allyläthylanilin.* B. aus Allylbromid und Äthylanilin bei Wasserbadtemperatur. Wasserklares, gewürzhaft riechendes Öl, Kp. 227—229°. Giebt mit Benzyljodid *Phenyläthylallylbenzylammoniumjodid*, matte, gelbe Kryställchen, die sich zwischen 110 und 112° zersetzen.

Der tertiäre Aminstickstoff neigt nur wenig dazu, mehr als ein negatives Radikal aufzunehmen. Ist daher von zwei zu addierenden negativen Radikalen das eine ein organisches, und zwar ein starkes Säureradikal, so tritt meist energische Reaktion ein, diese führt aber nicht zum normalen Additionsprodukt  $\text{R}_3 : \text{N}(\text{COR})\text{Hlg}$ , sondern zum halogenwasserstoffsäuren Salz der betreffenden Base; daneben entsteht in der Regel ein halogen- und N-freies Ausweichprod., das durch Entziehung von Halogenwasserstoff aus dem betreffenden Säurehalogenid entstanden ist. So verläuft die Einw. von Acetylchlorid auf Triäthylamin bei niederer Temperatur (ohne vorherige B. eines Additionsprod.) gemäß der Gleichung:



Dem Triäthylamin analog verhalten sich andere starke tertiäre Basen, wie Tripropylamin, Benzylpiperidin und Pyridin. Die Existenz quaternärer Salze der allgemeinen Formel  $\text{R}_3 : \text{N}(\text{COR})\text{Hlg}$  muß daher in Frage gestellt werden.

Chloride schwacher SS., die kein Carboxyl enthalten (Pikrylchlorid), können jedoch Additionsprodd. bilden, und ebenso werden sauerstoffhaltige Ketten von sehr schwach negativer Natur vom Typus  $\text{Hlg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}$  wie die Halogenalkyle addiert.

*Triäthylammoniumjodidessigsäuremethylester*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)\text{J}$ . B. aus Triäthylamin und Jodessigsäuremethylester; glänzende Prismen (aus Aceton), monoklin (Fock), F. 138—139° (Zers.). — *Benzylpiperidiniumchlorid- und -bromidessigsäureäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ , resp. Br. B. aus Benzylpiperidin und Chlor-, resp. Bromessigsäureäthylester; farblose Nadeln (aus Chlf. + Bzl.), zers. sich bei 193—194°, resp. durchsichtige, beim Trocknen verwitternde Krystalle, F. 133—134° (Zers.). — *Chinolinumjodidessigsäuremethylester*. B. aus Chinolin und Jodessigsäuremethylester; rotbraune Spiefse (aus sd. A.), F. 151—152° (Zers.). — Diese Halogenammoniumessigester lassen sich durchweg nicht glatt verseifen.

Die Additionsfähigkeit der Halogen- und besonders der Jodessigester erstreckt sich auch auf tertiäre Tetrahydrochinolinbasen (Kairolin), bei tertiären Anilinen quantitativ jedoch nur auf Dimethylanilin; im ersten Falle entstehen Nebenprodd., deren Natur noch nicht sicher festgestellt ist.

*Dimethylphenylammoniumjodidessigsäureäthylester*. B. aus Dimethylanilin und Jodessigsäureäthylester; silberglänzende Blättchen (aus A. + Ä.), zers. sich bei 126

bis 127°. — *Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylester*. B. aus Kärolin u. Jodessigsäureäthylester, sowie aus Tetrahydrochinolinoessigsäureäthylester und Jodmethyl; monokline (FOCK) Prismen, Zersetzungspunkt 118—119°. Bei der Darst. aus Kärolin entsteht ein ebenfalls monoklin krystallisierendes Nebenprodukt vom Zersetzungspunkt 167—169°. — *Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäuremethylester*. B. aus Kärolin und Jodessigsäuremethylester; trikline (FOCK) Tafeln (aus h. W.), zers. sich zwischen 150—155°. Daneben entsteht eine in monoklinen Tafeln krystallisierende Verb., F. 164—166° (Zers.). — *Tetrahydrochinolinoessigsäuremethylester*. B. aus Tetrahydrochinolin (2 Mol.) und Chloressigsäuremethylester (1 Mol.) bei 100°; wasserklares, schwer bewegliches Öl,  $K_{p_{13}}$  170—190°. Sein *Jodmethylat* ist identisch mit der aus Kärolin und Jodessigsäuremethylester entstehenden Verb. vom Zersetzungspunkt 150—155°.

Auch die Ester halogensubstituierter zweibasischer SS., wie Brommalonsäuremethylester, reagieren mit starken tertiären Aminen; dabei entsteht jedoch (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2077; C. 1901. II. 400) kein Additionsprodukt, sondern eine halogen- u. N-freie Substanz. (LIEBIG's Ann. 318. 90—116. 29/8. [26/5.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) HELLE.

**R. Stoermer** und **K. Behn**, *Synthese aromatischer Alkohole mit Formaldehyd*. Bei der Einw. von Formaldehyd auf Phenole in Ggw. saurer Kondensationsmittel entstehen nach KLEBERG (LIEBIG's Ann. 263. 283) nur hochmolekulare, amorphe Prodd. von nicht phenolartigem Charakter, während sich nach MANASSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2409; C. 94. II. 778), LEDERER (J. pr. Chem. [2] 50. 223; C. 94. II. 555), sowie BAYER & Co. (DRP. 85 588) bei Ausführung der Rk. in alkal. Lsg. Phenolalkohole erhalten lassen. Vor kurzem haben BAYER & Co. (DRP. 113723. 114194; C. 1900. II. 195. 928) beobachtet, daß man Halogenmethylderivv. aromatischer Oxy-carbonsäuren und Oxyaldehyde mittels Chlormethylalkohol darstellen kann, und daß das Halogen in diesen Verb. leicht durch Hydroxyl ersetzbar ist. Die so gewonnenen substituierten Benzylalkohole sind nun auch, wie die Vff. gefunden haben, mittels Formaldehyd und Salzsäure aus solchen Phenolen erhältlich, die orthoständig zum Hydroxyl eine negative Gruppe (CHO, COOH, NO<sub>2</sub> oder Cl) enthalten. Beim Salicylaldehyd erfolgte die B. des 3-Aldehydo-4-oxy-benzylalkohols auch in alkal. Lsg., allerdings mit sehr viel geringerer Ausbeute als in salzsaurer Lsg. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Methode von BAYER & Co. und der Synthese der Vff. besteht darin, daß nur bei ersterer die Umsetzung auch mit p-substituierten Phenolen gelingt. — Bei der Arbeitsweise der Vff. geht die eintretende Carbinolgruppe in p-Stellung (vielleicht zum Teil auch in die o-Stellung) zum Hydroxyl. — Durch alkoh. Salzsäure sind die neuen Alkohole leicht in die zugehörigen Derivate des Benzylchlorids überführbar. — *3-Aldehydo-4-oxybenzylalkohol*,  $\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , bildet sich durch 10 Minuten langes Kochen von 10 g Salicylaldehyd mit 15 g käuflicher Formaldehydsg. und 50 g konz. Salzsäure zu etwa 25%<sub>0</sub> des verwendeten Salicylaldehyds. Nadeln aus W.; F. 108°; l. in h. W., Aceton, A., Ä.; etwas schwerer in Bzl., Chlf.; FeCl<sub>3</sub> färbt die wss. Lsg. intensiv violett; in Alkalien mit gelbgrüner Farbe unzers. l. — Durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. des A. entsteht *3-Aldehydo-4-oxybenzylchlorid*,  $\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , Krystalle aus Bzl.; F. 88° (vergl. DRP. 114 194). — Das Chlorid wirkt auf den A. unter B. eines dicken Öles ein, in welchem der *3,3'-Dialdehydo-4,4'-dioxybenzyläther*,  $[\text{HOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2]_2\text{O}$ , vorliegen dürfte. — *5,5'-Diozymethyl-2,2'-dioxybenzalaxin*,  $[\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N}]_2$ , entsteht aus obigen A. und Hydrazinhydrat; Krystallpulver aus A.; F. 219°; fast unl. in W., Ä., Chlf., Bzl. — *5-Oxymethyl-2-oxybenzaldehydphenylhydraxon*,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Krystallinisches Pulver aus verd. A.; F. 142°. — Bei der Methylierung mit CH<sub>3</sub>J in alkal. Methylalkohollsg. liefert der

3-Aldehydo-4-oxybenzylalkohol ein Gemisch von Äthern; von  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lsg. wird er glatt zur  $\alpha$ -Methoxyisophtalsäure,  $(\text{CH}_2\text{O})^4\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2^{1,2}$ , vom F.  $261^\circ$  oxydiert. — Der Homosalicylaldehyd,  $(\text{CH}_3)^2(\text{OH})^2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})^1$ , liefert mit Formaldehyd + konz. Salzsäure den 3-Methyl-4-oxy-5-aldehydobenzylalkohol,  $(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{CHO})\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; Nadeln aus A.; F.  $83^\circ$ ; ll., außer in PAe. — 3-Methyl-4-oxy-5-aldehydobenzylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ . Nadeln aus PAe.; F.  $82^\circ$ ; ll. — Durch 6-stündiges Kochen von 20 g o-Nitrophenol mit 50 g Formaldehydsg. und 100 g konz. Salzsäure entsteht ein dickes, braunes Öl, welches man mit Wasserdampf von o-Nitrophenol befreit und dann mit W. auszieht. Aus der Lsg. scheidet sich dann der 4-Oxy-3-nitrobenzylalkohol,  $(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , in zolllangen, gelben Nadeln vom F.  $97^\circ$  ab; ll. in h. W., Eg., Ä., Chlf.; schwerer l. in A., Bzl. — 4-Oxy-3-nitrobenzylalkoholmethylether,  $(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . Hellgelbe Nadeln aus wenig W.; F.  $69^\circ$ ; wird von  $\text{KMnO}_4$  zur Nitroanisssäure,  $(\text{NO}_2)^2(\text{CH}_2\text{O})^4\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})^1$ , vom F.  $187^\circ$  oxydiert. — 4-Oxy-3-nitrobenzylchlorid,  $(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ . Gelbe Nadeln oder längliche Blättchen aus sehr viel PAe.; F.  $72^\circ$ . — Durch 8–14-tägiges Stehenlassen einer unter guter Eiskühlung mit HCl gesättigten Mischung von 5 g o-Chlorphenol mit 6 g Formaldehydsg. erhält man das 4-Oxy-3-chlorbenzylchlorid,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . Krystalle aus Bzl. + PAe.; F.  $93^\circ$ . — Geht durch Kochen mit W. in 4-Oxy-3-chlorbenzylalkohol,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , über; Nadelchen aus Bzl.; F.  $123^\circ$ ; fast unl. in PAe., Chlf.; sll. in W., A., Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2455–60. 28/9. [Febr.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.)

STELZNER.

Ph. Barbier, *Über die Konstitution des Likareols (Linalools)*. Die bisher dem Linalool zugeschriebene Konstitutionsformel  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}$  ist, wie Vf. früher (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 687; C. 1901. I. 1227; II. 416) dargelegt hat, die des Myrcenols. Für das Likareol (Linalool) muß daher eine neue Formel aufgestellt werden. Der bisher als reines Linalool betrachtete, anscheinend homogene Terpenalkohol ist ein kompliziertes Gemenge, in welchem Linksterpineol, aktives Myrcenol u. ungesättigter Äther der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  vorkommen. Da das von diesen Körpern befreite Linalool bisher nicht bekannt geworden ist, kennt man das Drehungsvermögen des reinen Alkohols nicht. Vf. ist geneigt, das reine Linalool als einen inaktiven, mit Geraniol stereoisomeren, primären A. zu betrachten. Denn bei der Einw. von Penicillium glaucum auf das Na-Salz des sauren Bernsteinsäureesters des nach den Angaben von STEPHAN (J. pr. Chem. 60. 244; C. 99. II. 667) dargestellten inaktiven Linalools verschwindet zwar ein Teil dieses A., aber der übrigbleibende A. ist vollkommen inaktiv. Das Linalool giebt ferner dieselben Oxydationsprodd. wie das Geraniol, die beiden AA. müssen also auch dieselbe Konstitution haben. Die Annahme, daß Geraniol und Linalool (Likareol) stereoisomere AA. sind, erklärt auch die chemischen Rkk. des Linalools, sowie die leichte Umwandlung der beiden AA. ineinander. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 828–32. 5/9.)

HESSE.

Ernst Erdmann, *Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Riechstoffe und ätherischen Öle im Jahre 1900*. Vf. bespricht die auf diesem Gebiete erschienenen Werke, wissenschaftlichen Unterss. und Patente, sowie einige im Handel befindliche Gemische von künstlichen Riechstoffen unter Anwendung einer ähnlichen Einteilung wie früher (C. 1900. I. 674). (Z. f. angew. Ch. 1901. 937–50. 17/9. u. 985–91. 24/9.)

HESSE.

A. Tschirch und L. van Itallie, *Untersuchungen über die Sekrete*. 42. *Über den orientalischen Styraax*. (Arch. der Pharm. 239. 506–32. 17/9. — C. 1901. II. 553 und 856.)

DÜSTERBEHN.

A. Tschirch und L. van Itallie, *Untersuchungen über die Sekrete*. 43. *Über den amerikanischen Styraz*. (Arch. der Pharm. 239. 532—47. 17/9. — C. 1901. II. 857.) DÜSTERBEHN.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete*. 44. Eduard Keto, *Über die Harze der Copaivabalsame*. 1. Maracaibocopaivabalsam: Untersucht wurde ein von GEHE & Co. in Dresden bezogener Balsam und ein von CARL HAAF in Bern gelieferter Bodensatz. — Verarbeitet wurde der Balsam in der Weise, dass man ihn im gleichen Volum Ä. löste, die äth. Lsg. zunächst mit 5%ig. Sodalsg., dann mit 1%ig. Kalilauge ausschüttelte, die Sodaharzseifenlsg. mit verd. HCl zers., die abgeschiedenen Harzsäuren wieder in Ä. löste und die Lsg. nacheinander mit 5%ig. Ammonium- u. Natriumcarbonatlsg. ausschüttelte. Die aus der Ammoncarbonatlsg. gefällten Harzsäuren bildeten ein gelblichweißes Pulver, aus dem ein krystallinisches Prod. nicht isoliert werden konnte. Die aus der Natriumcarbonatlsg. ausgefällten Harzsäuren (25—30% der Balsammenge) wurden in Ä. gel., die Lsg. entwässert, der Ä. entfernt und die wasserfreien Harzsäuren wiederholt mit PAe. (auf 50 g SS. 1 l PAe.) ausgekocht, wobei die Substanz, welche die grüne Fluoreszenz des Balsams bedingt, in einer Menge von 2—3% als graubraunes, leichtes Pulver zurückblieb. Die nach dem Verdampfen des PAe. zurückbleibenden Harzsäuren wurden in 2%ig. Kalilauge gel., die Lsg. durch 10%ig. Kalilauge gefällt, der Harzseifend. mit verd. HCl zers. u. die abgeschiedenen Harzsäuren in verd. alkoh. Lsg. zur Krystallisation bei Seite gestellt. Es schieden sich langsam wetzsteinförmige Krystalle von *Illurinsäure*,  $C_{20}H_{32}O_8$ , F. der reinen S. 128—129°, aus, über die Vf. noch eingehender berichtet wird. Ausbeute 1—1½%. Die die Illurinsäure begleitenden, amorphen Harzsäuren waren auf keine Weise in analysenfähige Form zu bringen. Der in 5%ig. Sodalsg. unl., im Ä. gel. bleibende Teil des Balsams enthielt ein äth. Öl und in A. teils l., teils unl. Resene, welche letztere nicht in krystallinischer Form erhalten werden konnten.

Aus dem Bodensatz konnte Vf. nach dem gleichen Verf., welches zur Isolierung der Illurinsäure geführt hatte, eine S. abscheiden, die in reinem Zustande farblose, große Prismen bildete, bei 89—90° unscharf schm., beim Erkalten zu einer glasigen M. erstarrte, sich bei längerem Erhitzen auf ihren F. gelb färbte, in den h. organischen Lösungsmitteln ll., in den k. zwl., in PAe. selbst in der Wärme wl., in Alkalibicarbonatlsg. nur spurenweise l. war u. vom Vf. *β-Metacopaivasäure* genannt wurde. Die Zus. konnte aus Mangel an Material nicht sichergestellt werden und schwankt zwischen  $C_{11}H_{16}O_4$  und  $C_{16}H_{24}O_8$ . Die LIEBERMANN'sche Cholestolrk. ergab eine violette, dann blaue, schließlich grüne Färbung, die SALKOWSKI-HESSE'sche Cholesterinrk. (LIEBIG's Ann. 211. 273) verlief negativ (Chlf. farblos,  $H_2SO_4$  gelb, nicht fluoreszierend).

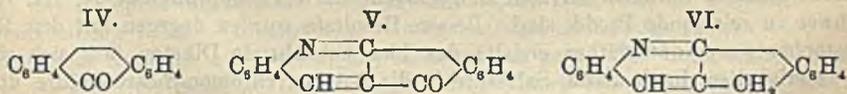
2. Paracopaivabalsam: Der von GEHE & Co. bezogene Balsam wurde wie der Maracaibobalsam behandelt. Aus den durch Ammoncarbonatlsg. ausgeschüttelten Harzsäuren liefs sich eine aus verd. A. in kleinen, farblosen Blättchen krystallisierende S. von der Zus.  $C_{20}H_{32}O_8$ , *Paracopaivasäure* genannt, isolieren; F. 145 bis 148° unscharf, färbt sich bei längerem Erhitzen gelb, zl. in h. Methyl- & Äthylalkohol, Ä. und Chlf., schwerer l. in Bzl., Toluol und Eg., fast unl. in PAe. und Alkalibicarbonat, riecht beim Erhitzen auf dem Platinblech wie Weibrauch. Die S. färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  orangerot, mit konz.  $HNO_3$  orange, mit überschüssigem Brom in Eg.-Lsg. gelb, aber nicht grün, bei der LIEBERMANN'schen Cholestolrk. orange, später schmutzig grau, bei der SALKOWSKI-HESSE'schen Rk. wie die *β-Metacopaivasäure*. Ausbeute 1½—2%. — Die durch Sodalsg. ausgeschüttelten Harzsäuren lieferten eine aus verd. A. in farblosen, zu Drusen vereinigten Nadeln krystallisierende S. von der Zus.  $C_{18}H_{28}O_8$  (?), *Homoparacopaivasäure* genannt, F. 110

bis 111° unscharf, zl. in den h. organischen Lösungsmitteln. wl. in PAe., Eg. und Alkalibicarbonatlg., verhält sich beim Erhitzen auf dem Platinblech und bei den Cholesterinrk. wie die Paracopaivsäure. (Fortsetzung folgt.) (Arch. der Pharm. 239. 548—60. 17/9. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**E. Noelting u. H. Blum, Über Derivate des  $\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrindens (Indandions).** Das Benzalderivat (II.) des  $\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrindens (I.) ist nach v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1183; C. 97. II. 119) ein Chromogen und das 3',4'-Dioxybenzal-diketohydrinden, mit zwei OH-Gruppen in o-Stellung, wie zu erwarten war, ein Beizenfarbstoff. — Die Vf. beobachteten nun, dass man aus Diketohydrinden u. gewissen positiv substituierten Aldehyden schwach basische Farbstoffe erhält. So liefern z. B. äquimolekulare Mengen Diketohydrinden und Dimethyl-p-aminobenzaldehyd durch kurzes Kochen in A. oder Erhitzen auf 150° das 4'-Dimethylaminobenzal- $\alpha$ - $\gamma$ -diketohydrinden (III.), welches Baumwolle, auch Wolle u. Seide, im schwach sauren



Bade lebhaft rot anfärbt. Stahlblaue Krystalle aus viel A.; zinnoberfarbige Drusen aus Bzl.; F. 99°; ll. in h. A.; Lsg. in konz. Schwefelsäure braun. — Chlorhydrat. Graues Pulver; wird von W. sofort zerlegt. — 4'-Aminobenzal- $\alpha$ - $\gamma$ -diketohydrinden,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , aus p-Aminobenzaldehyd; blau schimmernde Blättchen aus A.; F. 247° unter Zers.; zwl.; färbt tannierte Baumwolle, Wolle und Seide lebhaft goldgelb an. — Das 3'-Nitro-4'-dimethylaminobenzal- $\alpha$ - $\gamma$ -diketohydrinden,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus m-Nitro-p-dimethylaminobenzaldehyd ist auf der Faser nicht mehr zu befestigen, weil es überhaupt keine Salze mehr bildet; goldgelbe Nadeln aus A. oder Eg.; F. 221°; Lsg. in konz. Schwefelsäure hellgelb. — Kocht man äquimolekulare Mengen  $\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrinden und o-Aminobenzaldehyd in A., so färbt sich die Fl. tiefrot, wird aber bald farblos unter Abscheidung eines gelblichen Pulvers der Zus.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ON}$ . In letzterem liegt ein Analogon des Fluoren-(Diphenylen-)ketons (IV.) vor, welches die Vf. als *Chinolylenphenylenketon* (V.) bezeichnen. Am einfachsten stellt man dieses Kondensationsprod. durch kurzes Erwärmen der Komponenten bis zum Aufhören der Wasserdampfentw. dar und kristallisiert die Schmelze aus A. um. F. 175,5°; ll. in organischen Solvenzien; unl. in W., Alkalien; wl. in mäfsig verd. SS. — Oxim,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ . Verfilzte Nadelchen aus A.; F. 261° unter Zers. — Phenylhydrazon,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2$ , in Eg. + einigen Tropfen konz. Schwefelsäure dargestellt; goldgelbe Nadeln aus A.; F. 183°. — p-Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ . Orange Krystallmasse aus Eg.; F. 256°; wl. in A., Bzl. — Beim Destillieren des Ketons über ein Gemisch aus gleichen Teilen Zinkstaub u. Zinkoxyd tritt Reduktion zum *Chinolylenphenylenmethan* (VI.) ein. Krystalle aus A.; F. 166—167°; geht beim Destillieren über Blei-



oxyd in eine rote Verb. über, in welcher ein Analogon des GRÄBE'schen Bisdiphenylenäthans,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{C} : \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle$ , das ebenfalls rot gefärbt ist, vorliegen dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2467—71. 28/9. [27/6.] Chemieschule. Mülhausen i. E.)

STELZNER.

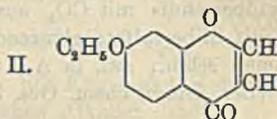
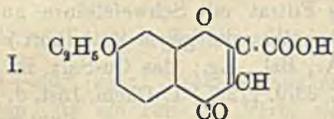
**A. Werner u. J. Kunz, Über Phenanthrylamine.** Sulfuriert man Phenanthren nach der Vorschrift von GRÄBE und sättigt das Prod. mit Ba-Carbonat ab, so fällt mit dem Ba-Sulfat das wl. Ba-Salz einer Phenanthrenmonosulfosäure aus, die beim

Verschmelzen mit Alkali das *2-Phenanthrol*,  $C_{14}H_9 \cdot OH$  (Nadeln aus Lg.; F. 169°), liefert. Aus einer isomeren Sulfosäure ergab sich auf gleichem Wege das *3-Phenanthrol*,  $C_{14}H_9O$ . das von PSCHORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1821; C. 1900. II. 273) durch Einw. von HJ auf Dimethylmorphol bereits erhalten worden ist. Durch Erhitzen des 3-Phenanthrols mit Chlorcalciumammoniak entsteht in schlechter Ausbeute *3-Phenanthrylamin*,  $C_{14}H_9 \cdot NH_2$ ; in grösserer Menge bildet sich letzteres durch Erhitzen des Phenols mit wss. Ammoniak und Salmiak auf 200–220°; am besten ist es jedoch, durch neunstündiges Erhitzen des Phenanthrols mit Na-Acetat, Chlorammonium u. Eg. auf 280–300° zunächst das 3-Acetaminophenanthren darzustellen und dasselbe dann mit Salzsäure in A.- oder Eg.-Lsg. zu verseifen. Das 3-Phenanthrylamin existiert in zwei Modifikationen: Die  $\alpha$ -Modifikation bildet sich nach den beiden erstgenannten Verf.; sie krystallisiert aus Lg. in perlmutterglänzenden Blättchen vom F. 143°. — Chlorhydrat. Blätterige Kryställchen. — Das Sulfat ist swl. — Die  $\beta$ -Modifikation geht, wie oben angegeben, aus der Acetylverb. hervor. Wollige oder blätterige Krystalle aus Lg.; F. 87,5°; sl. in A., schwerer l. in Xylol; swl. in sd. W. — Chlorhydrat. Nadeln; in sd. W. zu 4–5% l. — Das Sulfat ist viel schwerer l. — Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid geben beide Modifikationen dasselbe *3-Acetaminophenanthren*,  $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot COCH_3$ ; Blättchen aus Xylol; F. 200–201°; in h. Xylol zu etwa 5% l. — Mit Hilfe dieser Acetylverb. kann man die  $\alpha$ -Modifikation des 3-Aminophenanthrens in die tiefer schmelz.  $\beta$ -Verb. überführen. — *2-Acetaminophenanthren*,  $C_{16}H_{13}ON$ , läßt sich wie die isomere Verb. darstellen, doch ist die Ausbeute geringer. Glänzende Blättchen aus Xylol; F. 225–226°; ll. in Eg., A., Xylol; wl. in Lg. — Lieferte durch Erwärmen mit Salzsäure in stark essigsaurer Lösung *2-Phenanthrylamin*,  $C_{14}H_{11}N$ ; derbe, strahlig gruppierte Krystalle aus Lg.; F. 85°; etwas schwerer l. als das Isomere. — Chlorhydrat. Krystallpulver; in h. W. zu 1% l. — Die beiden Aminophenanthrene lassen sich nicht diazotieren, sondern werden von salpetriger S. in anderer Weise verändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2524–28. 28/9. [12/7.] Univ.-Lab. Zürich.)

STELZNER.

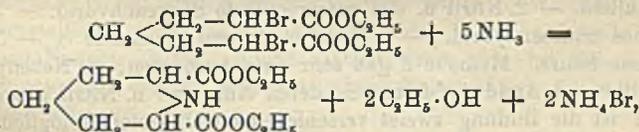
**St. v. Kostanecki, L. Paul u. J. Tambor, Synthese des 3-Oxychromons.** Die bisher synthetisch gewonnenen Chromonderivate enthalten in der  $\beta$ -Stellung des Pyronringes Alkylgruppen; im Hinblick auf einen späteren künstlichen Aufbau des Brasilins und Hämatoxylins (vgl. hierzu: SCHALL und DRALLE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 3009; C. 88. 1549; FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1024; C. 99. I. 1132; SCHALL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1045; C. 99. I. 1133) war es aber gerade erwünscht, Abkömmlinge des Chromons selbst kennen zu lernen. Es zeigte sich nun, daß Resacetophenon- u. Chinacetophenondiäthyläther, sowie der Phloracetophenontrimethyläther mit Oxalester durch Natrium zwar zu  $\beta$ -Diketonen kondensierbar sind, aber es gelang bisher nicht, bei der Einw. von HJ auf diese Diketone glatt zu Chromoderivaten zu gelangen, da das Hauptprodukt der Rk. rote, schwer zu reinigende Prodd. sind. Bessere Resultate wurden dagegen mit dem Resacetophenonmonoäthyläther erzielt; das hier entstehende Diketon liefs sich ohne Schwierigkeiten durch alkoh. Salzsäure in die 3-Äthoxychromon- $\beta$ -carbonsäure überführen, aus welcher dann das 3-Äthoxy- u. 3-Oxychromon bereitet werden konnten. — *2,4-Diäthoxybenzoylbrenxtraubensäureäthylester*,  $(C_2H_5O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COO C_2H_5$ , entsteht unter heftiger Rk. beim Eintragen von 0,5 g Na in eine lauwarme Lsg. von 2 g Resacetophenondiäthyläther in 5 g Oxalsäureäthylester u. Zerlegen des erhaltenen gelben Na-Salzes mit Essigsäure; gelbe Nadeln aus viel A.; F. 152°;  $FeCl_3$  färbt die alkoh. Lsg. dunkelrot. — *2,5-Diäthoxybenzoylbrenxtraubensäureäthylester*,  $C_{16}H_{20}O_6$ , aus Chinacetophenondiäthyläther; gelbe Prismen aus wenig A.; F. 90°. — *2,4,6-Trimethoxybenzoylbrenxtraubensäureäthylester*,  $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$ , aus Phloracetophenontrimethyläther; Nadeln aus verd. A.; F. 80°;  $FeCl_3$

färbt die alkoholische Lsg. rot. — 4-Äthoxy-2-oxybenzoylbrenztraubensäureäthylester,  $(C_2H_5O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$ , aus Resacetophenonmonoäthyläther,  $(C_2H_5O)^2(CO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2$ , und Oxalester mittels Na; Prismen aus A.; F. 99 bis 100°;  $FeCl_3$  färbt die alkoh. Lsg. schmutzrot. — Geht durch Kochen mit A. + konz. Salzsäure in 3-Äthoxychromon-β-carbonsäure (I.) über; zu Rosetten gruppierte, prismatische Nadeln aus A. — Na-Salz,  $C_{12}H_{13}O_6Na$ . Nadelbüschel aus W. — Durch Erhitzen auf ihren F. (234°) geht die S. unter stürmischer  $CO_2$ -Entw. in 3-Äthoxychromon (II.) über; Nadeln aus verd. A.; F. 120—121°; die farblose Lsg. in konz.



Schwefelsäure fluoresziert violettblau. — Durch längeres Kochen mit HJ der D. 1,9 wird der Äther zum 3-Oxychromon,  $C_9H_8O_3$ , verseift; zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus W.; F. 218°; in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Fluoreszenz löslich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2475—79. 28/9. [10/7.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

Emil Fischer, *Synthese der 1,5-Piperidindicarbonsäure*. Bei der Einw. von wss. Ammoniak auf die α-ε-Dibrompimelinsäure,  $HOOC \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$ , erhielt WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 657) eine Cyklopentendicarbonsäure; als der Vf. trockenes flüssiges Ammoniak auf den Diäthylester der S. reagieren liefs, entstand nicht die erwartete 1,5-Diaminopimelinsäure, welche durch Abspaltung von  $CO_2$  in 1,5-Diaminocapronsäure (Lysin) übergeführt werden sollte, sondern es bildeten sich die Diamide zweier stereoisomerer 1,5-Piperidindicarbonsäuren:

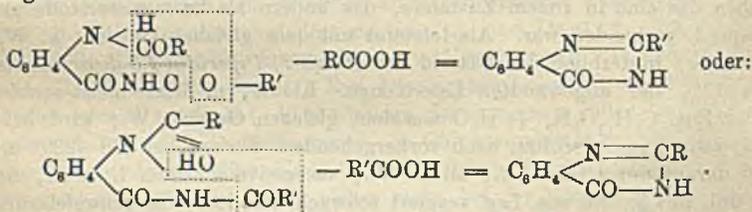


von welchen das eine in freiem Zustande, das andere als bromwasserstoffsäures im Reaktionsprod. vorhanden war. Als letzteres mit dem gleichen Gewicht k. W. ausgelaugt wurde, hinterblieb das Diamid der α-(cis-?)-Piperidin-1,5-dicarbonsäure zu höchstens 17% der angewandten Estermenge. Kleine, u. Mikr. meist sechsseitige Platten der Zus.  $C_7H_{12}O_2N_2 + H_2O$  aus dem gleichen Gewicht W.; wird bei 109° wasserfrei; schm., rasch erhitzt, nach vorhergehendem Sintern bei 228—229° u. zers. sich bald darauf unter Gasentw.; sl. in W.; successive schwerer l. in A., Aceton, Ä., Bzl.; unl. in Lg., die wss. Lsg. reagiert schwach alkalisch; die schwefelsäure Lsg. giebt mit Phosphorwolframsäure einen krystallinischen Nd., der im Überschufs des Fällungsmittels l. ist. — Bromhydrat. Unregelmäßige, sechsseitige Platten oder sehr flächenreiche Krystalle aus Wasser, die, rasch erhitzt, gegen 290° unter Aufschäumen schm. — Die freie S. ist aus dem Diamid durch Verseifen mit Barytwasser erhältlich; sie scheidet sich aus sehr wenig W. oder verd. A. in Täfelchen mit 1  $H_2O$  ab, die sechs- oder vierseitig (briefcouvertartig) ausgebildet sind, bei 134° wasserfrei werden und gegen 258° (korr.) unter Aufschäumen und Entw. eines piperidinähnlichen Geruches schm.; sl. in W.; zwl. in A.; fast unl. in Ä. — Cu-Salz,  $C_7H_{10}O_2NCu$ . Grünlich hellblaue Krystalle; swl. und deshalb für die Isolierung der S. aus dem Reaktionsprod. gut brauchbar. — Das Diamid der β-(cis-trans-?)-Piperidin-1,5-dicarbonsäure ist in der Mutterlauge von der Gewinnung des isomeren Diamids als Bromhydrat enthalten. Beim Einengen der Lösung krystallisiert es in zugespitzten, häufig zu Büscheln verwachsenen Prismen der Zus.  $C_7H_{12}O_2N_2 \cdot HBr + H_2O$  aus,

die bei 135° noch nicht wasserfrei werden, sich aber schon bei 150° zu zersetzen be-  
 ginnen. Rasch erhitzt, bräunen sie sich gegen 270° und schm. gegen 280° unter Auf-  
 schäumen. — Das freie Diamid wurde aus dem Salz mittels Silberoxyd bereitet;  
 kleine Prismen aus sehr wenig W.; F. 225—226° (korr.) unter Bräunung; l. in 3 Tln.  
 sd. W., viel schwerer in A.; fast unl. in Ä., Bzl.; die wss. Lsg. reagiert alkalisch;  
 die schwefelsaure Lsg. giebt mit Phosphorwolframsäure einen aus Nadeln bestehen-  
 den, im Überschufs des Fällungsmittels unl. Nd. — Zur Gewinnung der  $\beta$ -1,5-Piperi-  
 dindicarbonsäure selbst kocht man das Bromhydrat ihres Diamids mit Barytw., fällt  
 den Barytüberschufs mit CO<sub>2</sub> aus, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und  
 schüttelt mit Silbersulfat; glänzende Krystalle aus W., die gegen 281° (korr.) unter  
 Aufschäumen schm.; swl. in A.; fast unl. in Ä., Bzl., Lg.; das Cu-Salz ist in k.  
 W. zwl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2543—49. 28/9. [12/7.] I. Chem. Inst. d. Univ.  
 Berlin.) STELZNER.

E. Schmidt, *Berichtigung. Homocheledonin*. Die auf S. 781 für  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  
 $\gamma$ -Homocheledonin angegebenen Formeln C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N, bezw. C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N sind unrichtig  
 und durch C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>N, bezw. C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>O<sub>5</sub>N zu ersetzen. (Arch. der Pharm. 239.  
 560. 17/9.) DÜSTERBEHN.

August Henry Gotthelf, *Die Synthese von Alkylketodihydrochinazolinen aus  
 Anthranilsäure*. Bei Einw. von Nitrilen auf Anthranilsäure entstehen Alkylketo-  
 dihydrochinazoline (BOGERT u. GOTTHELF, Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 129. 522;  
 C. 1900. I. 914; II. 728). Vf. hat nun nach dieser Methode einige höhere Homo-  
 loge des schon beschriebenen 2-Methyl-4-ketodihydrochinazolins dargestellt. Um die  
 Rk. möglichst klar zu legen und die besten Bedingungen aufzufinden, wandte er  
 verschiedene Modifikationen des Prozesses an, indem er auf Anthranilsäure einwirken  
 liefs: 1. Nitril allein. — 2. Nitril u. das entsprechende Säureanhydrid. — 3. Nitril u.  
 ein verschiedenes Säureanhydrid. — 4. Nitril u. die entsprechende S. — 5. Nitril u.  
 eine verschiedene Säure. Methode 2 gab sehr gute Ausbeuten; als Nebenprodd. ent-  
 stehen das Anilid und Amid der fetten S., deren Anhydrid u. Nitril gebraucht sind.  
 Bei Methode 3 ist die Bildung zweier verschiedener Chinazolone möglich nach den  
 Gleichungen:



Dieselbe Möglichkeit liegt bei Methode 5 vor. Es wurden auch in einigen Fällen  
 Mischungen der beiden möglichen Verbb. erhalten.

Experimenteller Teil. Es wurden bei den Rkk. auf 1 Mol. Anthranilsäure  
 angewandt 2 Mol. Nitril allein oder 1 Mol. Nitril und 1 Mol. Anhydrid oder 2 Mol.  
 Nitril und 1 Mol. fetter S. — 2-Äthyl-4-ketodihydrochinazolin, C<sub>9</sub>H<sub>4</sub> <  $\begin{array}{l} \text{N} \text{—C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \text{—NH} \end{array}$ ,  
 entsteht aus Anthranilsäure durch Erhitzen mit Propionitril allein oder in Verb. mit  
 Propionsäureanhydrid oder Propionsäure; ebenso bei Einw. von Acetonitril u. Propion-  
 säureanhydrid. In letzterem Fall ist es das einzige Prod. F. 234° (korr.). Methyl-  
 äther, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <  $\begin{array}{l} \text{N} \text{—C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \text{—N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ , lange Nadeln aus W., F. 121°. Chlorhydrat, Nadeln,  
 sublimieren, ohne zu schm. Nitrat, gelbe Nadeln, F. 173—174° unter Zers. Sulfat,

Nadeln, F. 240—241°, schwärzen sich beim Erhitzen. Chromat, hellbraune Nadeln, zers. sich bei ca. 155°. Pikrat, hellgelbe, dünne Platten, F. 191—192°. Oxalat, Nadeln, F. 180—181°. Chloroplatinat,  $(C_{10}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , rotes, krystallinisches Pulver. Analog der Äthylverb. wurden dargestellt: *2-n-Propyl-4-ketodihydrochinazolin*, F. 199—200°. Methyläther, Nadeln aus W., F. 77—78°. Chlorhydrat, dünne Platten, sublimieren, ohne zu schm. Nitrat, flache Nadeln, F. 159—160° unter Zers. Sulfat, lange Nadeln, F. 227—228°. Chromat, gelbes Pulver, schwärzt sich über 150°. Pikrat, hellgelbe Nadeln, F. 183—184°. Oxalat, Nadeln, F. 193—194°. Chloroplatinat,

rote Krystalle. — *2-Isopropyl-4-ketodihydrochinazolin*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO} - \text{NH} \end{matrix}$ ,

F. 231—232° (korr.). Scheint aus einem Gemisch der Keto- und Hydroxyform zu bestehen, da ein Teil der Verb. sich in kaustischen Alkalien leicht, ein anderer schwerer löst. Methyläther, Nadeln, F. 78—79°. Chlorhydrat, rechteckige Platten. Sulfat, Nadeln, F. 219—220°. Chromat, braune Nadeln, zers. sich beim Erhitzen. Pikrat, hellgelbes, krystallinisches Pulver, F. 213—214°. Chloroplatinat,  $(C_{11}H_{13}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , rote Krystalle. — *2-Isobutyl-4-ketodihydrochinazolin*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C} \cdot C_4H_9 \\ \text{CO} - \text{NH} \end{matrix}$ ,

kleine Nadeln aus W., F. 194—195°, ll. in A. und h. Bzl., l. in h. W., wl. in k. W. Methyläther, farblose Nadeln, F. 68—69°. Chlorhydrat, Nadeln. Nitrat, gelbe Platten, zers. sich bei 171—172°. Sulfat, Nadeln, F. 228—229°. Chromat, gelbes, krystallinisches Pulver, zers. sich bei 154°. Pikrat, hellgelbe Nadeln, F. 192°. Oxalat, weißse, verfilzte Nadeln, F. 204—205°. Chloroplatinat,  $(C_{12}H_{14}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , braune Nadeln. — *2-Isoamyl-4-ketodihydrochinazolin*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C} \cdot C_5H_{11} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{matrix}$ , sehr kleine, ver-

filzte Nadeln aus W., F. 184°, l. in Ä., A., Bzl., wl. in h. W., unl. in k. W. Methyläther krystallisiert schwierig in kleinen Nadeln, F. 40—41°, unl. in W. Chlorhydrat, feine Nadeln. Nitrat, dünne Platten, zers. sich bei 160—161°. Chromat wurde nicht erhalten. Pikrat, gelbe Blättchen, F. 164—165°. Chloroplatinat konnte nicht erhalten werden.

Es werden noch eine Anzahl Verss. über die Einw. des Nitrils in Verb. mit einem niedrigeren Säureanhydrid, einer höheren oder niedrigeren S. auf Anthranilsäure beschrieben, welche zum Teil zu einem Gemisch der beiden in jedem Falle möglichen Acylketodihydrochinazoline, zum Teil auch nur zu einer einzigen Verb. führten. Der Gang der Rk. hängt ab von der Leichtigkeit, mit welcher sich die angewandte fette S. mit Anthranilsäure zu Acylanthranilsäure vereinigt. Vf. ist im Begriff, die Arbeit fortzusetzen u. auszudehnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 611—32, 19/9. [1/6.] Havemeyer Hall, Columbia University. Organic Laboratory.) FAHRENHORST.

## Physiologische Chemie.

U. Suzuki, *Vorkommen organischer Eisenverbindungen in Pflanzen*. Vf. berichtet über eine Reihe von Verss. zur Isolierung organischer Fe-Verbb. u. faßt die dabei erhaltenen Resultate in folgender Weise zusammen: 1. Die Samen wie auch die Blätter von *Polygonum tinctorium* und *Indigofera tinctoria* sind ungewöhnlich reich an Fe, das nicht in anorganischer Form vorhanden ist. — 2. Durch Ä., A. u. W. gewonnene Extrakte der getrockneten u. pulverisierten Samen oder Blätter enthalten kein Fe, auch durch NaCl-Lsg. werden keine oder nur Spuren von Fe-Verbb. extrahiert. Verd. Alkali zieht dagegen eine durch verd. Essigsäure fällbare nukleinsäureartige Substanz aus, welche die Hauptmenge des ursprünglich vorhandenen Fe enthält. Bei künstlicher Pepsinverdauung des durch Essigsäure gewonnenen Nd. wurde

ein Teil der Eiweißsubstanz gel., aus deren Lsg. durch absoluten A. noch Fe-haltige Prodd. ausgeschieden wurden; der unl. Rückstand bestand hauptsächlich aus einer nukleinartigen Substanz u. enthielt je nach der Darstellungsmethode 0,5–1,0% Fe und 5–10% N. — 3. Verss., aus Pflanzensamen das sogen. Hämato-gen nach den Methoden von BUNGE u. STOKLASA zu isolieren, lieferten unbefriedigende Resultate. — 4. Die vom Vf. dargestellte Fe-Verb. unterscheidet sich von dem sogen. Hämato-gen dadurch, daß es bei künstlicher Verdauung teilweise l. ist, daß der Rückstand wie die aus der Lsg. durch A. gefällte Substanz noch Fe in organischer Form enthält, und daß etwas Fe durch Einw. von 0,2%iger HCl frei wird, während das Hämato-gen weder bei der Verdauung, noch durch kurze Einw. der 0,2%igen HCl bei gewöhnlicher Temperatur verändert wird. — 5. Wie Vf. festgestellt hat, scheint eine ähnliche Fe-Verb. in anderen Pflanzen ziemlich verbreitet zu sein. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 4. 260–66. Juni.) MACH.

U. Suzuki, *Zur Physiologie der Theepflanze*. Eingehende Unterss. von Theesamen, deren genaue chemische Zus. gleichzeitig festgestellt wurde, von etiolierten und grünen Keimpflänzchen des Thees, sowie von erwachsenen Pflanzen führten Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Theesamen enthalten ursprünglich kein Thein; auch durch Einw. von Salzsäure spalten ihre Eiweißstoffe kein Thein ab, die B. des Theins beim Keimprozess ist daher nicht auf eine Abspaltung von den Eiweißstoffen, sondern auf eine weitgehende Umwandlung der beim Keimen entstehenden Prodd. zurückzuführen. — 2. Licht scheint keinen direkten Einfluss auf die B. des Theins zu haben, da etiolierte und im Tageslicht gewachsene Keimpflanzen annähernd gleich viel davon enthalten. — 3. Die Kotyledonen der Keimpflänzchen enthalten auch etwas, wenn auch wenig Thein. — 4. Stengel und Zweige besitzen einen schwachen, erheblich niedrigeren Theingehalt wie die Blätter. — 5. Die Blätter enthalten am meisten Thein, dessen Menge ungefähr der Entw. proportional ist. — 6. Anwendung von Natriumnitrat bewirkte keine wesentliche Zunahme des Theins, das daher wahrscheinlich kein Prod. der Synthese, wie z. B. Asparagins, sondern das eines Katabolismus ist. — 7. Die Rinde des Stammes enthält nur ungewisse Spuren, die ruhenden Knospen sind mäfsig reich an Thein. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 4. 289–96. Juni.) MACH.

U. Suzuki, *Die Lokalisierung des Theins in den Theeblättern*. Als der beste Weg, den Sitz des Theins in den Blättern festzustellen, erwies sich das Einlegen der Blattsnitte in 0,5%ige Theinlsg. Die Zellen des Schwamm- u. Palissadengewebes zeigten alsdann reichliche B. von Proteosomen, während in den Epidermiszellen (die bei anderen Pflanzen sehr reich an abgelagertem, aktivem Eiweiß sind) keine Proteosomen entstanden. Dieses auffallende Verhalten läßt, da der Caffeingehalt der frischen Blätter sicher mehr als 0,5% beträgt, und die B. von Proteosomen in den frischen Blättern ohne Anwendung von Caffein stattfinden müßte, nur den Schluss zu, daß die Epidermiszellen frei von aktivem Eiweiß sind u. alles Thein enthalten. Dieser Schluss wurde bestätigt durch eine Prüfung mit Tannin. Ein Blattschnitt, der 2 Tage in 3–4%iger Tanninlsg. gelegen hatte, zeigte in den Epidermiszellen einen voluminösen, aus sehr kleinen Kugelchen bestehenden Nd., in den anderen Geweben nur schwache Trübung. Der Nd. bestand aus Theintannat, das zum Unterschied von Proteosomen durch sehr verd. Ammoniak sofort gel. wurde. Nach allem ist es unzweifelhaft, daß das Thein in den Epidermiszellen abgelagert ist. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 4. 297–98. Juni.) MACH.

Ladislaus v. Rhorer, *Die Bestimmung der Harnacidität auf elektrometrischem Wege*. Durch die Acidimetrie wird bekanntlich nicht die Menge des in einer Säurelsg. vorhandenen elektrolytisch dissociierten H (aktuelle H-Ionen), sondern die

Gesamtmenge des durch Metall substituierbaren H (aktuelle + potentielle H-Ionen) bestimmt, da durch die bei der Absättigung des dissociierten H eintretende Störung des Dissociationsgleichgewichtes stets neue H-Ionen abgespalten werden, solange überhaupt noch substituierbarer H vorhanden ist. Dagegen kann aus der Potentialdifferenz, die zwischen einer Säurelg. von unbekanntem und einer solchen von bekanntem H-Ionengehalt bei Verwendung H-haltiger Pt-Elektroden herrscht, die Konzentration der ersteren an aktuellen H-Ionen (nach einer von NERNST abgeleiteten Gleichung) berechnet werden. Diese Methode benutzte Vf. zur Ermittlung des H-Ionengehaltes von Harn, indem er unter Anwendung LÖWENHERZ'scher (Z. physik. Ch. 20. 287; C. 96. II. 522) Gaselemente die Potentialdifferenz aseptisch aufgefangenen Harns gegen eine  $\frac{1}{100}$  n. HCl enthaltende  $\frac{1}{5}$  n. NaCl-Lsg. mittels des DU BOIS-REYMOND'schen Kompensationsverf. bestimmte. Hierbei ergab sich, daß die Menge des dissociierten H im Harn äußerst gering ist: der letztere ist in bezug auf den ersteren im Mittel  $30 \times 10^{-7} = \frac{3}{1,000,000}$  n., d. h. in 1 l Harn sind 0,003 mg H in Ionenform enthalten, also nur ca. 30-mal soviel, wie in dest. W. Dagegen entspricht die malsanalytisch festgestellte Gesamtmenge an Säure-H einer ca.  $35 \times 10^{-3} = \frac{35}{100}$  n., d. h. ungefähr einer  $\frac{1}{30}$  n. Lsg. Der Harn entspricht somit einer S., welche in  $\frac{1}{30}$  n. Lsg. zu  $\frac{1}{10,000}$  oder zu  $\frac{1}{100}$  % dissociiert ist, während bekanntlich selbst Essigsäure in  $\frac{1}{32}$  n. Lsg. zu ca.  $2,4\%$  dissociiert ist. In verschiedenen Harnen ist die Menge des dissociierten H verschieden, jedoch im großen und ganzen der Menge des gesamten Säure-H proportional. Die aktuellen H-Ionen werden wahrscheinlich in erster Linie durch Dissociation der Dihydrophosphate gebildet. (PFLÜGER's Arch. 86. 586—602. Budapest. Lab. von Prof. L. LIEBERMANN.)

BURIAN.

Rudolf Rosemann, *Der Einfluss des Alkohols auf den Eiweißstoffwechsel*. Die Arbeit enthält alles, was zur Zeit über den Einfluss des A. auf den Eiweißstoffwechsel bekannt ist. Sämtliche Unterss. der älteren Autoren werden an der Hand von Tabellen, die den zum Teil schwer zugänglichen Originalarbeiten entnommen sind, eingehend kritisch besprochen. Ferner berichtet Vf. über einige eigene Verss., die nach zwei verschiedenen Methoden angestellt sind. Entweder wurde in einer fixen Diät eine bestimmte Kalorienmenge durch A. ersetzt und der Einfluss dieser Koständerung auf den N-Stoffwechsel untersucht, während zum Vergleiche in einer Kontrollperiode die betreffende Kalorienmenge einfach ohne Ersatz weggelassen wurde; oder aber es wurde die stündliche N-Ausscheidung hungernder Menschen studiert, denen an einem bestimmten Zeitpunkte im Verlaufe des Vers. A. dargereicht wurde. — Die wichtigsten Ergebnisse, zu denen Vf. gelangt, sind folgende: Die Spannkraft des im Körper verbrennenden A. werden ebenso ausgenutzt, wie die eines echten Nahrungstoffes, z. B. eines Kohlehydrats; durch seine Verbrennung werden andere Stoffe, die sonst im Körper zers. werden würden, erspart. Diese Sparwirkung betrifft bei einem an den A. bereits gewöhnten Organismus auch die Eiweißstoffe. Bei einem an den A. nicht gewöhnten Körper dagegen läßt sich eine eiweißsparende Wirkung des A. nicht erkennen, vermutlich deshalb, weil der noch unverbrannt im Körper vorhandene A. die Zellen schädigt und so zu einem N-Verlust Anlaß giebt, welcher die thatsächlich vorhandene eiweißsparende Wirkung des A. verdeckt. Ist aber einmal Gewöhnung an den A. eingetreten, so verhält sich der A. völlig ebenso, wie die anderen N-freien Bestandteile der Nahrung: er wirkt fett- und eiweißsparend. Trotzdem empfiehlt sich der A. seiner toxischen Wirkungen halber nicht als Nahrungsmittel. Inwieweit er als Nährmittel für den kranken Organismus, bezw. als Arzneimittel (Analeptikum etc.) Verwendung finden kann, darüber müssen anderweitige Versuche entscheiden. — Beim hungernden gesunden Menschen ruft Alkoholdarreichung zwar eine geringfügige Steigerung des Eiweißzerfalles hervor; doch ist dieselbe nicht größer, als bei Darreichung eines beliebigen anderen stickstoff-

freien Nahrungsmittels. (PFLÜGER's Arch. 86. 307—503. 12/9. Greifswald. Physiologisches Inst.) BURIAN.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Maximilian Ripper**, *Schmalzbutterbereitung mit Hilfe des „Thermophorkessels“ und über freiem Feuer.* Vf. stellte vergleichende Verss. an über die Bereitung von Schmalzbutter aus alt gewordener Butter durch Auskochen über freiem Feuer und durch 24-stündiges Erwärmen auf durchschnittlich 45° im Thermophorkessel nach SCHROTT-FIECHTL, dessen Doppelwandung mit krystallisiertem Natriumacetat gefüllt sind. Nach vorherigem Einstellen in sd. W. erhält sich der Kessel durch das allmähliche unter Wärmeabgabe stattfindende Auskrystallisieren dieses Salzes lange Zeit auf höherer Temperatur. Die Unterss. ergaben: Bei Verwendung des Thermophorkessels ist die Bereitung des Rindschmalzes bedeutend einfacher u. billiger, die Ausbeute wesentlich höher, das Fett ist in Geschmack u. Fettgehalt überlegen, auch schon ziemlich verdorbene Butter giebt noch ein gutes Prod., und das Schmalz ist mindestens ebenso haltbar wie das über freiem Feuer erzeugte. Die Einführung des Thermophorkessels ist als ein wesentlicher Fortschritt der Butterverwertung zu bezeichnen. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 4. 967—71. Sept. Wien. Landw. Chem. Vers.-Stat.) MACH.

**H. Ley**, *Über Honig von citronengelber Farbe.* BÖMER (Z. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 364; C. 1901. I. 1174) und HECKMANN (S. 319) veröffentlichten näheres über gefärbte Honige und besonders über Honig von citronengelber Farbe. Echte Naturhonige aus den Blüten von Raps, u. Linde, Wiesenkl. Erbsen u. Bohnen hatten als Schleuderhonige eine stark citronengelbe Farbe, als Prefschonige waren sie etwas dunkler gefärbt. Die mit Salzsäure versetzte wss. Lsg. zeigte nach längerem Stehen oder beim Erhitzen sofort eine Rotfärbung, welche mit der Zeit stärker dunkelrot wurde. Der Farbstoff geht nicht in Ä. über, dagegen beim Erwärmen in A. mit gelber Farbe. Die ARATA'sche Wollprobe lieferte einen deutlich gelb gefärbten Wollfaden, dessen Farbe nach dem Auswaschen bestehen blieb. Mit Salzsäure oder Ammoniak in der Kälte behandelt, zeigte sich keine Farbenänderung, beim Erwärmen jedoch färbte sich der Wollfaden mit Salzsäure stark karmoisinrot, mit Ammoniak blieb die gelbe Farbe bestehen. Bei der Prüfung citronengelb gefärbter Honige wird, um Täuschungen zu vermeiden, jede höhere Temperatur ausgeschlossen u. die Beobachtung der Farbenrk. sofort vorgenommen werden müssen.

Fast allen Naturhonigen ist ein grün fluoreszierender Schimmer eigen. Eine Ausnahme machten einige ältere Heidehonige und ein Honig von *Stachys betonica*. Vf. ist der Ansicht, daß gerade im Farbstoff des Honigs ein Kennzeichen des Naturhonigs verborgen liegt, welches, zum Gegenstand eingehender Verss. gemacht, vielleicht zu einem wichtigen Unterscheidungsmerkmal zwischen Honig und Kunsthonig dienen könnte. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 828—29. 15/9. Elberfeld.) WOX.

**K. Asō**, *Die Rolle der Oxydase bei der Bereitung von Handelsthee.* Die Vermutung, daß die beim teilweisen Trocknen der frischen Theeblätter an der Sonne entstehende schwarze Färbung durch Einw. eines oxydierenden Enzyms auf den Gerbstoff der Blätter entsteht (beim grünen Thee des Handels erhält sich die Farbe infolge sofortigen Dämpfens nach dem Einsammeln) veranlaßte eine Reihe von Verss., durch die die Ggw. von Oxydasen u. Peroxydasen in den frischen Theeblättern nachgewiesen wurde. Vf. schließt aus seinen Unterss., daß die Farbe des schwarzen Handelsthees durch die Einw. von Oxydasen auf Tannin entsteht, daß der grüne Thee seine Farbe wegen der Zerstörung der Oxydasen bei der ersten Zubereitung (Dämpfen) behält, und daß auch der schwarze Thee seine oxydierenden Enzyme

durch das schließliche Dämpfen verliert. Ferner gelang der Nachweis, daß in den Theeblättern Nukleoproteine vorhanden sind, die Fe u. Mn enthalten; es ist unentschieden, ob die beiden Metalle in einem und demselben oder in zwei verschiedenen Eiweißkörpern vorkommen. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 4. 255—59. Juni.)

MACH.

### Agrikulturrehemie.

**K. Bieler u. K. Asō**, *Bestimmung von Humus in der Ackererde*. Vff. bestimmten den Humusgehalt desselben Bodens nach den bisher vorgeschlagenen Methoden. Die Elementaranalyse lieferte trotz vorsichtigster Behandlung des Bodens infolge der unvermeidlichen Ggw. von Pflanzenresten zu hohe Werte (13,84%). Nach KNOP wurden gefunden 8,85%. Durch Extraktion des mit verd. HCl ausgezogenen Bodens mit 3% ig. Ammoniak (nach SNYDER), Eindampfen eines aliquoten Teils u. Wägen des bei 100° getrockneten Rückstandes, von dem die Asche abgezogen wurde, wurde ebenfalls ein als zu hoch anzusprechender Gehalt (9,79%) gefunden. Die volumetrische Methode von ASCHMANN u. FABER (Chem.-Ztg. 23. 61; C. 99. I. 543) ergab 6,95% Humus. Eine zur Titerstellung benutzte Humussäure (von Dr. KÖNIG-Leipzig) enthielt 89,24% Trockensubstanz, darin 52,62% C, 4,19% H, 4,22% N, 35,03% O, 3,94% Asche. Die Ausführung ähnlicher Arbeiten mit den verschiedensten Böden ist zur Klarstellung dieses Gegenstandes wünschenswert. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 4. 237—40. Juni.)

MACH.

**F. W. Dafert u. F. Pilz**, *Mischungen von Martinschlacke und entleimtem Knochenmehl als Surrogat für Thomasschlacke*. Ein als Thomasmehl bezeichnetes Muster aus Preussisch-Schlesien erwies sich als Gemenge von Knochensplitterchen und schweren, stark eisenhaltigen Trümmern. Die Trennung gelang am besten mittels Bromoform. Der leichtere Anteil (57%) erwies sich als entleimtes Knochenmehl, der schwerere (40%) konnte als Martinschlacke angesprochen werden. Der qualitative Nachweis von Knochenmehl gelingt mit Bromoform leicht. Die quantitative Trennung in dazu hergestellten Mischungen aus Knochenmehl und Thomasschlacke war nur annähernd zu erreichen. Die Herst. derartiger Mischungen bedeutet in anbetrachter der Preisdifferenz eine arge Schädigung der Landwirte, u. die Bezeichnung Thomasschlacke ist, selbst wenn später die Gleichwertigkeit der  $P_2O_5$  in Thomas- und Martinschlacke, bzw. Knochenmehl erwiesen werden sollte, als durchaus unstatthaft zu erklären. Da die Bestimmung der citronensäurelöslichen  $P_2O_5$  keine Anhaltspunkte giebt (das Muster hatte 14,3% bei 16,63% Gesamt- $P_2O_5$ ), empfehlen Vff. auf der Hut zu sein und verdächtige Proben direkt auf Zusätze zu prüfen. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 4. 960—63. Sept. Wien. Landw. Chem. Vers.-Stat.)

MACH.

**K. Bieler und K. Asō**, *Aufnahme von Stickstoff und Phosphorsäure durch verschiedene Kulturpflanzen*. Vff. verfolgten den Verlauf der N- und  $P_2O_5$ -Aufnahme, indem sie die sich unter gleichen Wachstumsbedingungen entwickelnden Pflanzen in drei Vegetationsabschnitten untersuchten. Versuchspflanzen waren Weizen, Gerste, Hafer, Raps und Senf. Die Ergebnisse werden in Tabellen wiedergegeben und ausführlich besprochen. Cerealien und Cruciferen nahmen während des ganzen Wachstums ungefähr gleiche Mengen N auf. Die Cerealien nahmen weniger  $P_2O_5$  und Gesamtasche auf wie die Cruciferen. Die Reihenfolge für die  $P_2O_5$ -Aufnahme war Raps, Senf, Weizen, Hafer, Gerste. Beim Raps fand die stärkste Nährstoffaufnahme von Ende der ersten Periode der Entw. bis zur Blüte statt, nach der, wie es scheint, keine Nährstoffe mehr aufgenommen werden. (Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 4. 241—54. Juni.)

MACH.

## Analytische Chemie.

R. W. Thatcher, *Die indirekte Wägung quantitativer Fällungen. Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Gewichtes einer Fällung, ohne sie von der Flüssigkeit, aus welcher sie gefällt ist, zu trennen.* Die Methode beruht darauf, daß, wenn das Gewicht eines bestimmten Volums einer Mischung zweier Substanzen, deren D.D. bekannt sind, bestimmt wird, man daraus das Verhältnis der beiden Substanzen in der Mischung berechnen kann. Hat man ein Gemisch einer Fl. u. eines Nd. und will das Gewicht  $x$  des letzteren bestimmen, so ergibt sich aus einer einfachen Ableitung:

$$x = \frac{d(\alpha - b d')}{d - d'}, \quad (1)$$

wenn  $\alpha$  das Gesamtgewicht,  $b$  das Gesamtvolum der Mischung,  $d$  die D. des Nd. u.  $d'$  diejenige der Fl. bedeutet. Ist  $d$  bekannt, so braucht man die Mischung nur in ein Gefäß von bekanntem Volum und Gewicht überzuführen, das Ganze zu wägen, einen Teil der Fl. vom Nd. zu trennen und die D. der Fl. zu bestimmen.

Zur Bestimmung der D. der Fällung kann ebenfalls die Formel 1 gebraucht werden, indem man ein bekanntes Gewicht des Nd. anwendet, dann ist  $x$  bekannt und  $d$  leicht zu berechnen nach der Gleichung:

$$d = \frac{d'x}{bd' + x - a}. \quad (2)$$

Methoden der Operation: 1. Spezifisches Gewicht des Niederschlages. Dasselbe kann ein für allemal für einen gegebenen Fall unter Anwendung der Formel (2) bestimmt werden, sofern die Zus. des Nd. konstant ist. Es dient dazu ein mit Thermometer versehenes GEISSLER'sches Pyknometer, welches bei 20° genau kalibriert ist. Steht reines Material zur Verfügung, braucht man nur eine bestimmte Menge abzuwägen, mit reinem W. bei 20° aufzufüllen und zu wägen. Ist reines Material nicht darzustellen, oder verändert der Nd. beim Trocknen etc. seine Zus., so bringt man eine bekannte Menge desselben durch Fällung hervor, bestimmt das Gewicht der Mischung und die D. der vom Nd. getrennten Fl. — 2. Wägung eines bestimmten Volums der Mischung. Sie geschieht ebenfalls mittels des Pyknometers bei 20°. — 3. Trennung der Flüssigkeit von der Fällung. Hierbei ist Schnelligkeit nötig, um Konzentration durch Verdunstung zu vermeiden. Man erreicht den Zweck am besten mit Hilfe einer Zentrifuge. — 4. Spezifisches Gewicht der Flüssigkeit. Diese Bestimmung erfordert die größte Genauigkeit, da Differenzen in der fünften Dezimale auf das Resultat der Analyse beträchtlichen Einfluß haben. Man kann mit dem GEISSLER'schen Pyknometer Zuverlässigkeit bis zur fünften Dezimale leicht erzielen.

Experimenteller Teil. Die Methode eignet sich besonders gut für solche Ndd., deren Auswaschen oder Filtrieren Schwierigkeiten macht. Sie erfordert in der Regel weit kürzere Zeit, als die bisher gebräuchlichen. Vf. giebt eine große Anzahl Analysen verschiedener Substanzen, welche durchweg befriedigende Resultate liefern. Die D.D. folgender Verbb. wurden bestimmt: Chlorsilber D. 5,557. Bariumsulfat, D. 4,31. Calciumoxalat, D. 2,2465. Ammoniumphosphormolybdat, D. 4,055. Kupferoxydul, nach ALLIHN's Methode gefällt, D. 5,7. Die Verss. über Anwendbarkeit der neuen Methode werden fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 644—63. 19/9. [18/6.] Lincoln, Nebraska. University of Nebraska.) FAHRENHORST.

C. A. Jungclaussen, *Weiteres über Normallaugen und Indikatoren in der Acidimetrie.* Vf. präzisirt den Standpunkt des praktischen Apothekers in der Frage

der Darst. von Normallaugen in der Sättigungsanalyse und faßt zum Schlufs die Resultate seiner verschiedenen Arbeiten über diesen Gegenstand (vgl. S. 740) nochmals wie folgt kurz zusammen. — 1. Die n. Kalilauge kann für die Unterss. nach dem D. A.-B. IV. ohne Fehler aus frischem, bezw. zweckmäßig aufbewahrtm Kali caustic. alkohole depurat. dargestellt werden. Dieselbe ist gegen n. Salzsäure oder n. Oxalsäure mit Hilfe von Phenolphtaleïn in der Kälte einzustellen. Die so gewonnene Lauge enthält mehr oder weniger Carbonat, das bei den Prüfungen, zu denen die Lauge als solche in Ggw. von Phenolphtaleïn in der Kälte zur Anwendung gelangt, nicht stört, einerlei, ob man von sauer nach alkal. oder von alkal. nach sauer titriert; die Resultate fallen übereinstimmend aus, sofern ein weiterer Zusatz von W. vermieden wird. Bei der Bestimmung der Carbonate u. Bicarbonate der Alkalien durch einen Resttiter muß die Fl. nach dem Verjagen der  $\text{CO}_2$  bis zum Erkalten bei Seite gestellt werden und darf dann erst nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit Lauge zurücktitriert werden.

2. Die  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{100}$  n. Kalilauge kann, sofern Jodeosin als Indikator dient und nur von sauer nach alkal. mit ihnen titriert wird, durch Verdünnen der vorstehend beschriebenen n. Kalilauge dargestellt werden. Sie fallen jedoch der richtig dargestellten  $\frac{1}{10}$  u.  $\frac{1}{100}$  n. HCl gegenüber zu stark aus, müssen also durch entsprechende Verdünnung auf diese eingestellt werden, oder es muß für sie der Korrektionskoeffizient diesen gegenüber bestimmt werden.

3. Wird Hämatoxylin als Indikator benutzt, so ist die n. Kalilauge zuvor durch Behandeln mit Ätzbaryt völlig von Carbonat zu befreien. Nur mit einer carbonatfreien Normallauge lassen sich bei Ggw. von Hämatoxylin befriedigende Resultate erzielen. (Apoth.-Ztg. 16. 664—66. 18/9. [1/9.] Hamburg.) DÜSTERBEHN.

William A. Noyes u. L. Leslie Helmer, *Die Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl*. Die genauesten Resultate bei der Bestimmung von Schwefel in Eisen erhält man, wenn man zur Lsg. entweder Brom oder verd.  $\text{HNO}_3$  mit wenig KBr und einem Überschuß von  $\text{KClO}_3$  anwendet. Die Ausführung geschieht am besten folgendermaßen: Bei Anwendung der Brommethode löst man 5 g Eisen in 8 g Br + 200 cem W. unter Kühlung, vertreibt das überschüssige Br durch kurzes Kochen u. filtriert. Den ungel. bleibenden Rückstand schm. man mit Soda und Salpeter, löst die Schmelze in W. und fällt mit  $\text{BaCl}_2$ . Von dem so gefundenen  $\text{BaSO}_4$  fügt man  $\frac{3}{5}$  des Gewichts zu dem aus der Hauptlsg. erhaltenen, da die Methode immer etwas mehr Schwefel im Rückstand liefert, als andere.

Will man  $\text{HNO}_3$  als Lösungsmittel des Eisens gebrauchen, so fügt man zu 120 cem verd.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,2) + 1 g KBr eine Mischung von 5 g des Eisens mit 7 g Kaliumchlorat unter Kühlung. Die Lsg. dampft man zur Trockne, nimmt mit konz. HCl auf, filtriert nach dem Verdünnen und behandelt den Rückstand, wie bei der Brommethode beschrieben.

Die nach einer der beiden Methoden erhaltene Lsg. des Eisens bringt man in einen 500 cem-Kolben, fügt 130 cem 10%ig.  $\text{NH}_3$  hinzu, füllt zur Marke auf, schüttelt durch u. filtriert durch ein trockenes Filter. 300 cem des Filtrats dampft man auf 100 cem ein, säuert mit einem Tropfen HCl an und fällt mit  $\text{BaCl}_2$  wie gewöhnlich. Die Methoden geben genaue Resultate. Für Eisen von gleichem Charakter ist auch die Menge des Schwefels im Rückstand nahezu gleich, so daß man in solchem Fall eine mehrmalige Bestimmung vermeiden kann.

Wie Vf. fanden, liefert von den durch BLAIR vorgeschlagenen Methoden die Anwendung von Königswasser schwankende Resultate, da die Oxydation des S häufig unvollständig bleibt, während bei der Anwendung von HCl und Auffangen des entwickelten  $\text{H}_2\text{S}$  in alk. Bleislsg. nur die Hälfte des wirklich vorhandenen Schwefels erhalten wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 675—79. 19/9. [28/6.] Terre Haute.)

FAHRENHORST.

**M. Stoermer**, *Über Silikatanalysen*. Die Silikatanalysen in der Thonindustrie zeigen oft große Differenzen. Zur Vermeidung von Differenzen, welche von schlechter Probenahme herrühren könnten, ist letzterer die größte Sorgfalt zu widmen. Der Gang der Analyse selbst ist seit ROSE schon vielfach modifiziert worden. Vf. teilt den in seinem Laboratorium innegehabten Gang bis in Details mit. (Chem.-Ztg. 25. 809—10. 21/9.) Wox.

**N. Petkow**, *Einige Analysen von Büffel- und Schafbutter, sowie von Schweinefett und Wallnussöl aus Bulgarien*. Vf. giebt die Analyse von 14 Proben Büffelbutter (I.), 12 Proben Schafbutter (II.), 3 Proben Schweinefett (III.), 5 Proben Wallnussöl (IV.):

	Zusammensetzung			Konstanten der Fette		
	Wasser Prozente	Fett Prozente	Nichtfett Prozente	D <sup>100</sup> .	Refrakto- meterzahl bei 40°	REICHERT- MEISSL'sche Zahl
I. Minimum .	13,90	83,20	1,30	0,8680	43,8	30,91
Maximum .	15,00	84,20	2,16	0,8700	44,8	40,10
Mittel . .	14,39	83,88	1,74	0,8692	44,2	34,20
II. Minimum .	9,29	82,78	1,90	0,8690	42,5	23,31
Maximum .	15,00	87,15	3,75	0,8695	45,0	29,37
Mittel . .	12,72	84,68	2,53	0,8693	44,4	26,68
III. Mittel . .		99,76		0,860	52,0	0,53
IV. Mittel . .				D <sup>16</sup> . 0,9258	67,7	

	Konstanten der Fette			
	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Unlösliche Fettsäuren Prozente	Freie Säuren Grade BURSTYN
I. Minimum . . . . .	222,5	30,29	87,20	3,22
Maximum . . . . .	234,7	45,52	89,20	6,13
Mittel . . . . .	229,0	36,75	88,19	4,51
II. Minimum . . . . .	223,0	29,70	87,90	0,50
Maximum . . . . .	234,0	38,48	89,90	3,21
Mittel . . . . .	227,8	35,14	88,50	2,01
III. Mittel . . . . .	198,4	65,36	96,08	1,05
IV. Mittel . . . . .		148,21		4,38

(Z. Unters. Nahr.-Genussm. 4. 826—28. 15/9. Chem. Staatslab. in Sofia.) Wox.

**Lily Gavit Kollock** u. **Edgar F. Smith**, *Die elektrolytische Bestimmung des Molybdäns*. Elektrolysiert man eine mit wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von Natriummolybdat bei 75° mit einem Strom von 0,1 Ampère und 4 Volt, so scheidet sich das Molybdän quantitativ als Sesquioxydhydrat auf der Kathode ab. Die fest anhaftende Fällung kann aber nicht durch Trocknen bei konstanter Temperatur oder durch Überführung in Molybdäntrioxyd durch Glühen bestimmt werden. Vielmehr muß man sie in verd. HNO<sub>3</sub> lösen, die Lsg. abdampfen und die zurückbleibende Molybdänsäure durch Erhitzen von S. befreien.

Die Methode ist besonders geeignet zur Unters. des Molybdänglanzes. Man schm. das Mineral mit Soda und Salpeter, nimmt die Natriummolybdat und -sulfat enthaltende Schmelze mit W. auf, filtriert von den unl. Oxyden ab, säuert mit Essigsäure an, vertreibt die Kohlensäure durch Erwärmen u. elektrolysiert. Die Fällung

des Molybdänsesquioxhydrats behandelt man wie angegeben, in der Fl. kann man die  $H_2SO_4$  durch  $BaCl_2$  bestimmen. Die angegebenen Analysenresultate sind genau. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 669—71. 19/9. [5/7.] University of Pennsylvania. JOHN HARRISON Laboratory of Chemistry.) FAHRENHORST.

Karl Windisch, *Über den Nachweis von Kirschsafft in anderen Fruchtsäften, insbesondere im Himbeersafft, sowie von Kirschwein im Rotwein.* LANGKOPF weist (Pharm. Centr.-H. 41. 421; C. 1900. II. 448) Kirschsafft im Himbeersafft durch Prüfung auf Blausäure nach, welche aus den mit dem Kirschsafte vergorenen Kirschkernen herrührt. KAUFITZ erwiderte hierauf (Pharm. Centr.-H. 41. 665; C. 1900. II. 1189), obige Methode versage, wenn nur das Fruchtfleisch von Kirschen verwendet würde. Vf. hat sich bei seinen Unterss. über Kirschbranntwein (Arbb. Kais. Ges.-A. 11. 285; C. 95. I. 859) besonders eingehend mit dem Blausäuregehalte dieser Braantweine befaßt. Er fand, daßs auch in dem Fruchtfleisch aller untersuchten Kirschenarten die Elemente der Blausäure, jedenfalls Amygdalin, vorhanden sind, so daßs jeder frische Kirschsafft, selbst wenn er nur aus dem Fruchtfleische mit Ausschluß aller Kirschsteine hergestellt worden ist, Blausäure enthalten mußs. Werden die Kirscherne mit vergoren, so ist für die Höhe des schließlichen Blausäuregehaltes gleichgültig, ob die Kerne zerstoßen sind oder nicht. Säfte aus drei Proben Süßkirschen enthielten, ohne Steine vergoren, 0,7—1,7—1,4 mg Blausäure im Liter, mit unverletzten Steinen 6,6—11,0—7,9 mg, mit zerquetschten Steinen 6,0—9,2—5,5 mg. Säfte aus hellroten, sauren Glaskirschen, entspreched 3,4—10,9—8,8, aus schwarzroten Sauerkirschen 7,4—17,3—15,4, aus Merises, einer kleinen wilden Kirsche, 5,3—22,1—21,3, aus Fougerolles, einer hellroten Abart der Merises, 8,8—24,1—29,7 mg NHC. Bei den Pflaumenarten und ganz allgemein beim Steinobst liegen die Verhältnisse ganz ähulich.

Die Blausäure ist im Kirschsafft ziemlich beständig, vermutlich weil sie an Benzaldehyd gebunden, also als Mandelsäurenitril vorhanden ist. Ob auch in Kirschsirupen Blausäure vorhanden sein wird, hängt davon ab, wie viel Blausäure der Rohsaft enthält, und wie lange der Rohsaft mit dem Zucker gekocht wird. KAUFITZ scheint einen Kirschsirup in den Händen gehabt zu haben, der längere Zeit mit Zucker gekocht worden ist. In der Regel werden auch die Sirupe Blausäure enthalten, stets jedoch die nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches hergestellten. Die Rk. ist beinahe überempfindlich. Man wird die Möglichkeit eines zufälligen Hineinkommens von Kirschsafft im Himbeersafft beachten müssen, z. B. durch Verwendung derselben Pressen zur Saftgewinnung, derselben Gefäße zum Abmessen.

Zur Ausführung der Probe destilliert Vf. von 20—30 ccm Fruchtsafft unter guter Kühlung 2—3 ccm ab, versetzt das Destillat mit einem Tropfen Guajak tinktur, erhalten durch Ausziehen von Guajakholzspänen mit A. von etwa 50 Volumproz., und einem Tropfen stark verd. Kupfersulfatlg. Eine auftretende Blaufärbung zeigt Blausäure an. Die blaue Farbe ist nur wenig beständig. Ist die Rk. undeutlich, so setzt man nach dem Vorschlage von AË (Z. anal. Ch. 9. 101) etwas Chlf. hinzu u. schüttelt um. Das Chloroform nimmt den blauen Farbstoff auf, der dadurch konzentriert wird.

Vf. hat diese Methode schon 1895 zum Nachweis des Kirschsafftes im Himbeersafft für anwendbar erkannt. MYLIUS hat sie (Pharm. Centr.-H. 22. 433) im Jahre 1881 zum Nachweis des Kirschsafftes im Preiselbeersafft empfohlen, schließlich hat Vf. in seinem Buche über Weinuntersuchung 1896 gelegentlich darauf hingewiesen, daßs es möglich sei, Kirschsafft im Rotwein durch eine Prüfung auf Blausäure nachzuweisen. (Z. Untera. Nahr.-Genufsm. 4. 817—25. 15/9. Önochemische Vers.-Stat. zu Geisenheim a. Rh.)

WOY.

A. G. Craig, *Über die Bestimmung des Formaldehyds.* Vf. hat einige der vielen

Bestimmungsmethoden des Formaldehyds einer vergleichenden Unters. unterzogen. Die Methode von GRÜTZNER (Arch. der Pharm. 234. 634), beruhend auf der Anwendung einer sauren  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., lieferte ungleichmäßige und daher unbrauchbare Resultate. Gute Resultate dagegen gab die Methode von BLANK u. FINKENBEINER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2979; C. 99. I. 153) und ebenso diejenige von LEGLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1333). Letztere beruht auf der Anwendung von Normalammoniak u. Zurücktiteren des nicht bei der Rk. verbrauchten Überschusses. Vf. fand es ausreichend, die Formaldehydprobe eine Stunde mit der  $\text{NH}_3$ -Lsg. zu kochen. Um den durch Verlust von  $\text{NH}_3$  während der Bestimmung entstehenden Fehler zu vermeiden, setzt man einige blinde Verss. mit der  $\text{NH}_3$ -Lsg. ohne Formaldehydzusatz an und behandelt sie genau so, wie die Formaldehyd enthaltenden Proben. Nach einstündigem Kochen im Wasserbade kühlt man ab und titriert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Methylorange bis zum ersten Auftreten eines Farbenwechsels. Die Methode neigt dazu, etwas zu niedrige Resultate zu geben; von den erhaltenen Werten verdienen daher die höheren den Vorzug. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 638—43. 19/9. [10/7.] Laboratory of the Western University of Pennsylvania.) FAHRENHORST.

A. Gustav Luebert, *Eine Modifikation der Schwefelsäureprobe für Formaldehyd in Milch*. Man bringt 5 g grob gepulvertes Kaliumsulfat in einen 100 ccm-Kolben, fügt 5 ccm der Milchprobe, welche auf Formaldehyd untersucht werden soll, hinzu und läßt zur Mischung 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84) vorsichtig an der Wandung entlang hinzulaufen. Bei Ggw. von Formaldehyd tritt nach einigen Minuten eine violette Färbung des Kaliumsulfats ein, welche sich allmählich der ganzen Fl. mitteilt. Ist Formaldehyd nicht vorhanden, wird die Fl. erst braun und dann schnell schwarz. Die Methode erlaubt den Nachweis von einem Teil Formaldehyd in 250000 Teilen Milch. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 682—83. 19/9. [10/7.]) FAHRENHORST.

Franz Freyer, *Bestimmung des Alkohols in Äthyläther*. Vf. erhielt nach der auf der Einw. von Acetylchlorid auf A. beruhenden Methode von ADAM (Österr. Chemiker-Ztg. 2. 241; C. 99. I. 1226) zufriedenstellende Resultate. Man stellt zweckmäßig zunächst durch Schütteln von 20 ccm des zu prüfenden Ä. mit gesättigter  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. und Ablesen des nicht absorbierten Ä. die an A. und W. vorhandene Menge fest und berechnet daraus den zur Analyse abzuwägenden Ä., dessen Menge bei Anwendung von 5 g Acetylchlorid nicht mehr als 1 g A. + W. enthalten darf. In starkwandigem Erlenmayer von  $\frac{1}{4}$  l Inhalt versetzt man 25 ccm des ursprünglichen (das Gewicht ist nach der D. zu berechnen), bezw. des mit wasserfreiem Ä. entsprechend verd. Ä. mit 50 ccm 10%iger Acetylchloridlsg. (in  $\text{Chlf.}$ ) u. verschleift sofort mit durchbohrtem, einen Hahntrichter von  $\frac{1}{4}$  l Inhalt tragendem Gummistopfen. Nach 1 Stde. läßt man durch den mit 100 ccm W. beschickten Hahntrichter sehr vorsichtig die Luft aus- und etwas W. eintreten, schüttelt und titriert nach völliger Zers. die freie S. mit Phenolphthalein und Doppelnormallauge. Zur Titerstellung versetzt man 50 ccm Acetylchloridlsg. event. unter Zugabe der entsprechenden Menge des zur Verdünnung benutzten wasserfreien Ä. in derselben Weise mit W. und titriert. Aus der Differenz berechnet sich der Gehalt an A., da bei Einw. von Acetylchlorid auf A. 1 Mol., auf W. 2 Mol. freie S. entstehen. 1 ccm Doppelnormallauge entspricht 0,092 g, bezw. 0,1157 ccm A. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 4. 955—59. Sept. Wien. Landw. Chem. Vers.-Stat.) MACH.

J. H. Long, *Über die Bestimmung des Harnstoffs im Urin*. Die Hauptfehler, welche der LIEBIG'schen Harnstoffbestimmungsmethode anhaften, werden veranlaßt durch die im Urin vorhandenen Verbb. Kreatinin, Harnsäure u. Ammoniak, welche sich zum Teil mit dem Quecksilbernitrat zu bestimmten Verbb. vereinigen. Vf. hat quantitativ den Einfluß dieser Substanzen auf das Resultat der Harnstoff-

bestimmung mittels Merkurinitrat untersucht unter den für die Bestimmung gebräuchlichen Versuchsbedingungen. Die Resultate, welche sich aber nur auf frischen Urin beziehen, zeigt folgende Tabelle:

6 mg Ammoniak in 10 ccm Urin erfordern . . .	1,0 ccm Hg-Lsg.
7,5 „ Harnsäure „ „ „ „ . . .	0,15 „ „
14,0 „ Kreatinin „ „ „ „ . . .	0,85 „ „
	2,00 ccm Hg-Lsg.

Die Zahlen entsprechen dem im normalen Urin durchschnittlich vorhandenen Gehalt an Ammoniak, Harnsäure u. Kreatinin. Man muß also bei der Bestimmung des Harnstoffs nach LIEBIG's Methode einen Abzug von 2 ccm Merkurinitratlsg. als Korrektion anbringen, um genaue Resultate zu erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 632—38. 19/9. [20/7.] Chicago. Northwestern University.) FAHRENHORST.

### Bibliographie.

- Arrhenius, S.**, Lehrbuch der Elektrochemie. Vom Verfasser durchgesehene und vermehrte Deutsche Ausgabe, aus dem Schwedischen übersetzt von H. EULER. Leipzig 1901. gr. 8. VIII u. 305 SS. mit 37 Abbildungen. Mark 8.
- Bakhuis-Roozeboom, M. W.**, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre (3 Hefte): Heft I: Die Phasenlehre; Systeme aus einer Komponente. Braunschweig 1901. gr. 8. XIII und 221 SS. mit 54 Holzschnitten. Mark 5,50.
- Bernadou, J. B.**, Smokeless Powder, Nitro-Cellulose and Theory of the Cellulose Molecule. New-York 1901. 8. VIII and 200 pg. with illustrations. cloth. Mark 12,50.
- Berthelot, M.**, Les Carbures d'Hydrogène (1851—1901). Recherches expérimentales. 3 volumes. Paris 1901. gr. in-8. 424, 562 et 459 pg. av. figures Mark 38.  
Vol. I contient: L'acétylène; synthèse totales des carbures d'hydrogène. — Vol. II: Les carbures pyrogénés; séries diverses. — Vol. III: Combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau.
- Boero, J.**, Fabrication et emploi des Chaux hydrauliques et des Ciments. Paris 1901. 8. av. 148 figures cart. Mark 8,50.
- Cohen, E.**, Voordrachten over physische Scheikunde voor Geneeskundigen. Amsterdam 1901. gr. 8. XII u. 232 pg. Mark 4,50.
- Credner, H.**, Elemente der Geologie. 8. Auflage. 2. Abdruck. Leipzig 1901. gr. 8. XVIII u. 797 SS. mit 607 Holzschnitten. Mark 15.
- Dejonghe, P.**, Traité theorique et pratique de la fabrication de l'Alcool et des Levures. Volume II. Paris 1901. gr. in-8. 580 pg. av. figures. Mark 17.  
L'ouvrage complet, 2 volumes, 1899—1901. 430 et 580 pg. av. figures. Mark 33.
- Dieterich, E.**, Neues pharmazeutisches Manual. 8., vermehrte und verbesserte Auflage. (In 14 Lieferungen.) Berlin 1901. gr. 8 mit Abbildungen. Liefg. 11 bis 14: SS. VI u. 641—848. Jede Liefg. Mark 1.  
Das jetzt vollständige Werk, 854 SS. mit 66 Abbildungen. Mark 14.
- Faraday.** — **Würfel, W.**, FARADAY's Bestreitung der Atomistik in erkenntnistheoretischem Lichte. Neuhaldensleben 1901. 4. 18 SS.
- Hassack, K.**, Der Kautschuk und seine Industrie. (Wien, Schrift. Ver. Verbr. nat. Kenntn.) 1901. 8. 41 SS. mit 4 Tafeln. Mark 1,40.

**Jacobsen, E.**, Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Jahrgang 39: 1900. Halbjahr II. 2. Hälfte. Berlin 1901. gr. 8. SS. 673—908 mit Abbildungen. Mark 6.

Der jetzt vollständige Jahrgang, 908 SS. mit Abbildungen. Mark 22,80.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

**Kl. 12i. Nr. 125209** vom 20/8. 98. [28/9. 1901].

**Christian Diesler**, Koblenz, *Verfahren zur Darstellung von Carbiden*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Carbidbildung auf elektrischem Wege wesentlich gefördert und erleichtert wird, wenn dieselbe unter Gasdruck und besonders in Abwesenheit von Luft erfolgt. Dies kann in der Weise geschehen, daß man das Gemisch des betr. Carbonats (kohlenaurer Kalk) u. Kohle in ein luftdicht verschließbares Gefäß einführt, in dem sich zwei Elektroden befinden. Sobald das ganze Reaktionsgefäß luftdicht geschlossen ist, empfiehlt es sich, um an Kohle zu sparen und die B. von Cyaniden hintanzuhalten, den App. vorher zwecks Entfernung der Luft zu evakuieren. Wird sodann der elektrische Strom angestellt, und beginnt die Entw. von Gasen bei der Reduktion der Oxyde, bezw. der Zers. der Carbonate, so entsteht ein erheblicher Druck der nicht zur Expansion kommenden Gase, infolgedessen die B. der Carbide bei niedrigeren Temperaturen und geringerem Kraftaufwande vor sich geht, als dies bei der üblichen Fabrikation der Carbide der Fall ist. Es wurde beispielsweise beobachtet, daß zur Umsetzung von 1 cbm des Kalkkohlegemisches die Arbeitsleistung eines Stromes von 500 Amp. bei 50 Volt 6 Stdn. hindurch genügt. Die Wärmetw. ist nicht höher wie 1600°.

**Kl. 12o. Nr. 124150** vom 28/7. 1900. [4/10. 1901].

**Aktien-Gesellschaft für Teer- und Erdöl-Industrie**, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Fluoren*. Ähnlich wie das Carbazol giebt auch das Fluoren beim Verschmelzen mit Ätzkali bei 280° nach der Gleichung:



eine feste Kaliumverb., aus der sich beim Behandeln mit W. das Fluoren wieder abscheidet. Zur Gewinnung von Fluoren aus fluorenbaltigen KW-stoffgemischen schmilzt man die letzteren bei 260—300° mit Ätzkali, trennt die entstandene Kaliumverb. des Fluorens von der darauf schwimmenden Schicht von KW-stoffen mechanisch und scheidet alsdann das Fluoren durch Behandeln mit W. ab.

**Kl. 12o. Nr. 124227** vom 31/3. 98. [4/10. 1901].

**Haarmann & Reimer**, Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von aliphatischem Citralidenacetessigester (Pseudojononcarbonsäureester)*. Citral u. Acetessigester lassen sich zu dem aliphatischen Citralidenacetessigester kondensieren, z. B. wenn man auf das Gemisch der Komponenten Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Eg. bei nicht zu hoher Temperatur einwirken läßt. Das event. von SS. befreite Reaktionsprod. wird beim Übersieden selbst unter vermindertem Druck in einen isomeren Körper verwandelt. Aus diesem Grunde ist die in der Patentschrift 94132 (C. 98. I. 228) beschriebene Substanz nicht der aliphatische Citralidenacetessigester, sondern ein Isomeres desselben. Man kann dagegen die leicht flüchtigen Verunreinigungen durch einen gelinden Dampfstrom entfernen oder die Reinigung durch fraktionierte Dest. mit Wasserdampf bewirken.

Der aliphatische *Citralidenacetessigester*,  $C_{16}H_{24}O_8$ , bildet ein fast farbloses Öl. Beim Verseifen durch Erhitzen mit überschüssiger alkoh. Kalilauge liefert der aliphatische Citralidenacetessigester nicht die zugehörige S.  $C_{14}H_{20}O_8$ . Durch Übersieden im Vakuum wird der Citralidenacetessigester in einen isomeren Ester umgewandelt, welcher beim Verseifen nunmehr eine kristallisierte S.  $C_{14}H_{20}O_8$  liefert. Diese S. schm. nach dem Umkrystallisieren aus wasserfreien Lösungsmitteln, z. B. aus Bzl., bei etwa  $138^\circ$ .

Der aliphatische (d. h. nicht durch Sieden veränderte) Citralidenacetessigester wird durch Behandlung mit starken SS., z. B. mit konz. Schwefelsäure, in einen cyklischen Ester umgewandelt, welcher durch Verseifen u. Ketonspaltung in  $\beta$ -Jonon übergeführt werden kann. Der gesiedete Citralidenacetessigester liefert dagegen bei allen diesen Operationen isomere Verbb., und die Endprodd. zeigen keinen Veilchengeruch.

Kl. 12 o. Nr. 124229 vom 2/9. 1900. [28/9. 1901].

**Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft**, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden aus aldehydhaltigen Gemischen*. Man vermischt das aldehydhaltige Gemenge mit einem Erdalkalisalz einer aromatischen Amidocarbon- oder -sulfosäure und zerlegt die von den nicht aldehydartigen Prodd. abgetrennte Anhydroverb. in ihre Komponenten. So isoliert man aus einer Lsg. von Benzaldehyd in Toluol mit Hilfe von *naphtionsaurem Barium* den gesamten Benzaldehyd in Verb. mit naphtionsaurem Barium als schwere, nahezu weiße Krystallm., die nach dem Abfiltrieren u. Auswaschen durch Wasserdampf in ihre Komponenten zerlegt wird. In analoger Weise gewinnt man *m-Toluylaldehyd* aus Gemischen, *Citral* aus Lemongrasöl und *Salicylaldehyd* aus dem Gemisch mit Phenol unter Anwendung von naphtionsaurem Barium; bei der Zerlegung des Kondensationsprod. von Salicylaldehyd mit naphtionsaurem Barium wendet man verd. Schwefelsäure an. *p-Toluylaldehyd* u. *Zimtaldehyd* (aus Cassiaöl) werden mit Hilfe von *sulfanilsaurem Barium* gewonnen. Das aus einer aldehydhaltigen Mischung gewonnene Kondensationsprod. von *o-Chlorbenzaldehyd* mit *naphtionsaurem Kalk* bildet eine weiße Krystallmasse, durch Wasserdampf zerlegbar; das Kondensationsprod. von *o-Nitrobenzaldehyd* mit *m-amidobenzoësäurem Barium* eine schwere, grünlichgelbe Krystallmasse, das Kondensationsprod. von *o-Nitrobenzaldehyd* mit *oxlynaphtylamin-carbonsaurem Barium* ( $CO_2H : NH_2 : OH = \beta_2 : \alpha_1 : \beta_1$ ) eine dichte, gelbrote Krystallmasse. Aus Cuminöl gewinnt man mit Hilfe von naphtionsaurem Kalk das Kondensationsprod. des *Cuminaldehyds* als dicken, schwefelgelben Krystallbrei; aus dem Öl von *Eucalyptus maculata* var. *citriodora* mit Hilfe von *1,5-naphtylamin-sulfosaurem Barium* das Kondensationsprod. des *Citronellals* als grünlich gefärbte Krystallmasse.

Von der aus der Patentschrift 98706 (C. 98. II. 952) bekannten Isolierung des Mesitylaldehyds mit Hilfe von Anilin unterscheidet sich das vorliegende Verf. dadurch, daß man mit einer Salzlsg. arbeitet, die nach dem Abtreiben des Aldehyds ohne weiteres wieder benutzt werden kann; auch kann man meistens den Aldehyd ohne Zusatz von S. durch einfache Dampfdestillation aus der Verb. mit dem Salz gewinnen.

Kl. 12 g. Nr. 124408 vom 19/8. 99. [4/10. 1901].

**Leonhard Lederer**, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Darstellung von Pyrogalloltriacetat*. Pyrogallol wird mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. einer Mineralsäure (konz. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure) in Wechselwirkung gebracht. Das Verf. ist dem nach Pat. 103 581 (vergl. C. 99. II. 927) zur Acetylierung des Eugenols dienenden analog und führt glatt zu einem einheitlichen Prod.

Kl. 16. Nr. 122921 vom 19/1. 1900. [28/9. 1901].

**Maschinenbau-Aktiengesellschaft vorm. Beck & Henkel**, Cassel, *Verfahren zur Gewinnung von Fett und Düngstoffen aus Fäkalien und dergl.* Die genügend gefaulten Fäkalien (Abortjauche z. B.), in denen also der vorhanden gewesene Harn-

stoff völlig in Ammoniumcarbonat ungewandelt ist, werden direkt ohne irgend welchen Zusatz der Dest. unterworfen, wodurch Ammoniak u. Kohlensäure ausgetrieben werden. Sind dann noch genügende Mengen unzersetzte Ammoniaksalze vorhanden, so wird die Dest. unter Zusatz einer dem vorhandenen Ammoniak äquivalenten Menge Kalk wiederholt. Hierauf wird der Rückstand mit Schwefelsäure, schwefeliger S. oder Salzsäure versetzt, behufs Scheidung in einen festen und einen flüssigen Teil, von denen ersterer die aus den Seifen abgeschiedenen Fettsäuren enthält. Nachdem der feste Teil von dem fl. durch Abpressen geschieden und getrocknet ist, werden die Fettsäuren aus ersterem durch Bzn. ausgezogen u. neben diesem ein fettfreier Dünger gewonnen. während der flüssige Teil, der die Phosphorsäure enthält, mittels Kalk oder Magnesia neutralisiert und so auf Düngephosphat verarbeitet wird.

**Kl. 16. Nr. 122922** vom 17/5. 1900. [30/9. 1901].

**R. Plönnis**, Hamburg, *Verfahren zur Unschädlich- und Nutzbarmachung tierischer Abfälle durch Kalk*. Zerkleinerte Abfälle von Schlachthäusern und Abdeckereien werden in frischem Zustande mit größeren Mengen gebrannten Kalks gemischt und alsdann in Gruben unter Luftabschluss stark zusammengepresst und darin längere Zeit aufbewahrt, bis die organ. Substanz (durch die Wirkung des Ätzkalkes) völlig mürbe geworden ist; sie kann alsdann leicht getrocknet und gemahlen werden oder auch sehr lange lagern, ohne an Wert wesentlich zu verlieren, u. ohne bei längerem Lagern durch Zersetzungsprodukte lästig zu werden. Erst durch das Pressen wird die Erhitzung, welche durch die Verb. des Kalkes mit dem W. der Abfälle entsteht, derart gesteigert, daß thatsächlich sämtliche Ansteckungstoffe verichtet werden, was hier der Hauptzweck ist, so daß man die Abfälle beliebig lange lagern kann, ohne daß sie gesundheitsschädlich wirken.

**Kl. 22h. Nr. 124427** vom 21/12. 1900. [4/10. 1901].

**Eduard Hecht**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Lacken*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Verwendung der Fettsäuren des unter den Namen *Wood-oil*, *Holzöl*, *Tungöl* bekannten trocknenden Öles von *Aleurites cordata* (*Dryandra cordata*, *Elaeococca*, *Vernicia* u. a.), dem *Ölfirnisbaum* oder *Tungbaum* der Chinesen, welche Pflanze in China, Cochinchina und Japan heimisch ist und dort kultiviert wird (s. SCHÄDLER's Technologie der Fette und Öle, 1883. S. 490) und besteht darin, daß Hartharze in den Fettsäuren des chinesischen Holzöls für sich allein oder in Verb. mit Holzöl oder mit anderen trocknenden oder nach dem Verf. der Patentschrift 76 773 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. R. 948) verdickten Ölen gelöst und das Gemisch auf über 250° C. erhitzt wird.

**Kl. 80b. Nr. 125006** vom 29/9. 1900. [4/10. 1901].

**Immobilien- und Hypotheken-Commissionsbank, G. m. b. H.**, Köln, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Marmor*. Auf einer glatten Unterlage (Glasplatte) wird eine der Grundfarbe des Marmors entsprechend gefärbte M. aus Cement, Gips oder soustigem erhärtenden Material aufgetragen; nach dem Abbinden der M. wird die gebildete Platte in unregelmäßige Stücke zerbrochen, doch so, daß letztere auf der Unterlage (Glasplatte) dicht liegen bleiben und nur verschoben werden. Hierauf wird nun eine fl., den Marmoradern entsprechend gefärbte M. gegossen, welche die in der Platte entstandenen Risse ausfüllt und dadurch Adern bildet, welche genau den Adern des natürlichen Marmors entsprechen. Sollen verschieden gefärbte Adern hergestellt werden, so werden nach dem Abbinden der ersten Adern bildenden M. von neuem Spalten oder Risse hergestellt und mit M. ausgefüllt, deren Farbe der anderen Aderart entspricht.