

# Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 19.

6. November.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Pfanhauser jr., *Streuung der Stromlinien in Elektrolyten*. Der Vf. glaubt, daß eine gleichmäßigere Verteilung der Stromlinien, die für die Elektroplattierung von komplizierter gestalteten, profilierten Oberflächen und namentlich bei der Niederschlagung von Legierungen wichtig ist, durch eine geeignete Wahl des Elektrolyten zu erreichen ist. Er entwickelt Formeln, aus denen er schließt, daß namentlich der Unterschied des Entladepotentials des die Leitung bewirkenden Kations und desjenigen, welches abgeschieden wird, eine wichtige Rolle bei der Verteilung des Nd. spielt. Er erklärt hierdurch, daß besonders gute Messingniederschläge in Lsgg. entstehen, die saures Sulfit enthalten. (Z. f. Elektrochemie 7. 895—97. 26/9.) BODL.

S. B. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen*. (Fortsetzung von S. 802.) Es werden die Resultate, welche v. OETTINGEN erhalten hat, durch Kurven erläutert. Mit diesen vergleicht er seine Messungen über die Spannung von Zink in Cyankaliumlösungen verschiedener Konzentration. Es wird nicht angegeben, ob die Lösungen bekannte Mengen Zink enthielten. In einer Versuchsreihe war die Spannung des Zinks gegen:

$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{10000}$	$\frac{1}{100000}$	$\frac{1}{1000000}$	$\infty$ —n KCN
0,946	0,861	0,772	0,415	0,385	0,355	0,383	0,372 Volt.

Die verschiedenen Versuchsreihen ergaben schwankende Zahlen. (Wird fortgesetzt.) (Elektrochem. Ztschr. 8. 159—63. 1/8.) BODLÄNDER.

Franz Goldschmidt, *Physikalisch-chemische Studien an wässrigen Ammoniaklösungen*. I. Teil. Die Hydratation des Ammoniaks. Zur Ermittlung des Umfanges der Hydratation hat der Vf. folgende Beziehung  $K + H_2O/K + H_2O' = \lambda^2 p' / \lambda'^2 \cdot p$  an der Erfahrung geprüft. Hierin bedeutet K die Hydratationskonstante,  $H_2O$ , resp.  $H_2O'$  die aktive Menge des W. ohne, resp. mit Zusatz von Harnstoff (zur Erniedrigung des Dampfdrucks),  $\lambda$ , resp.  $\lambda'$  die entsprechenden Leitfähigkeiten und p, resp. p' die Partialdrucke des Ammoniaks. Zur Bestimmung der letzteren verfuhr Vf. wie GAUS (Z. anorg. Ch. 25. 236; C. 1900. I. 1058). Die unter der Annahme, daß sich ein Monohydrat des Ammoniaks bildet, berechneten Konstanten führen zu negativen, untereinander gut stimmenden Werten. Eine Aufklärung der Verhältnisse steht noch aus. — II. Teil. Leitfähigkeit wässriger Ammoniaklösungen. Ammoniaklsgg. zeigen das Verhalten, daß die Leitfähigkeit ein Maximum zeigt. Die K-Werte zeigen eine sehr starke Veränderlichkeit zwischen  $0,23$ — $22,4 \cdot 10^{-6}$  für 12,89, bzw.  $0,0109$  normale Lsgg. Der wahrscheinlichste Wert der Dissociationskonstante ergibt sich zu  $19 \cdot 10^{-6}$ . Über die Vermutungen mit Bezug auf dieses Verhalten ist zu erwähnen, daß die Erscheinung ebensowenig wie die von GAUS beobachtete abnorme Tensionerniedrigung des  $NH_3$  durch einwertige Ammonsalze mit der B. komplexer Ionen  $NH_4 \cdot NH_3$  zusammenhängen kann. In zweiter Linie prüfte Vf. den Einfluß, den gewisse Salze: NaCl,  $KNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ , LiCl auf die Leitfähigkeit von Ammoniaklsgg. haben. Hierbei ergab sich eine Verminderung der Leitfähigkeit

und damit parallel gehend eine Zunahme der inneren Reibung. Die Erniedrigung der Leitfähigkeit beträgt bei 0,1 und 0,2 normalen Salzsäure für 1 Mol.  $\text{NH}_3$  pro Liter 2–3%. Die stärkere Beeinflussung zeigte  $\text{Li}^+$ ;  $\text{K}^+$  wirkte am schwächsten. Das Anion scheint ohne Einfluss zu sein. Aus diesen Ergebnissen folgert der Vf., dass das anormale Verhalten des  $\text{NH}_3$  mit einem verzögernden Einfluss des Ammoniaks auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zusammenhängt. Für diese Annahme erbringt der Vf. ferner eine thermodynamische Beweisführung. Von experimentellen Ergebnissen sind die Bestimmungen der Leitfähigkeiten von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  und Piperidinchlorhydrat in wss.  $\text{NH}_3$ -Lösung zu erwähnen, für die sich unter Berücksichtigung der Dissoziationsveränderung eine Abnahme ergibt, die mit der durch andere Salze ausgeübten übereinstimmt. Eine außergewöhnlich starke Wirkung übt nur das Tetramethylammoniumchlorid aus. (Z. anorg. Chem. 28. 97–139. 9/10. Breslau. Physikal.-chem. Abteil. des chemischen Univ.-Lab.)

BÖTTGER.

### Anorganische Chemie.

Heinrich Biltz u. Gerhard Preuner, *Über die Molekülgröße und Gasdichte des Schwefels*. (Kurzes Referat nach Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2490; s. S. 878.) Nachzutragen: In der historisch-kritischen Einleitung bespricht der eine der Vf. (B.) die Abhandlung von BLEIER u. KOHN über diesen Gegenstand (Monatsh. f. Chemie 21. 575; C. 1900. II. 1054) und erörtert die Gründe, aus denen Gasdichtebestimmungen nach dem Gasverdrängungsverfahren zur Feststellung einer exakten Dissoziationskurve unbrauchbar sind. Des weiteren wendet sich Vf. gegen die von den genannten Autoren an seinen Arbeiten geübte Kritik. Im 2. Teile wird das von den Vf. benutzte Verf. ausführlich beschrieben, und die angewandten Apparate werden durch Abbildungen erläutert. (Monatsh. f. Chemie 22. 627–58. 24/9. [9/5.\*] Chem. Lab. d. Univ. Kiel.)

ALEXANDER.

Schuyten, *Über die neueren Arbeiten von Fittica*. Der Vf. bespricht die Veröffentlichungen von FITTICA über die Umwandlungen von Phosphor, Arsen, Antimon und Stickstoff und deren Entgegnungen in einem für FITTICA sympathischen Sinne. Dass die angeblichen Elemente noch zusammengesetzt seien, ist zweifellos, und der einzige Vorwurf, den man FITTICA machen kann, ist, „dass er die Bestandteile des Arsens genannt hat“. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. 15. Sep. vom Vf.) BODL.

Rud. Wegscheider u. Felix Kaufler, *Über die Allotropie des Phosphors*. Der eine der Autoren (W.) hat die Kennzeichen untersucht, die zur Unterscheidung von chemischer Isomerie und von Polymorphie dienen können. (Wird demnächst veröffentlicht.) Die dort gegebenen Gesichtspunkte werden in der vorliegenden Abhandlung auf die Allotropie des Phosphors angewandt.

ARCOWSKI (Z. anorg. Chem. 12. 226) hat durch Sublimation von käuflichem, rotem P ein Sublimat von gelbem und rotem P, durch Sublimation von mit  $\text{CS}_2$  ausgekochtem roten P bloß ein Sublimat von rotem P erhalten. SCHAUM (LIEBIG'S Ann. 300. 221; C. 98. I. 1092) folgert daraus, dass die Dämpfe des roten u. gelben P verschieden u. die beiden Formen chemisch polymer sind. Vf. halten diese Vers. nicht für beweisend. Da auch kein Beweis für Verschiedenheit von Schmelzen und Lösung vorliegt, können die beiden Formen des P sehr wohl polymorph sein. Mit Polymorphie ist vereinbar, dass 1. gelber und roter P dieselben Reaktionsprodukte liefern, und dass 2. die stabile Form (der rote P) den höheren F., die geringere Löslichkeit und die geringere Dampfspannung hat. Für Polymerie spricht die sehr verschiedene Geschwindigkeit, mit der beide Formen chemische Umwandlungen er-

leiden (Entzündlichkeit, Verhalten gegen Br), sowie die Langsamkeit, mit der die B. des Dampfes von rotem P erfolgt, und der Dampfdruck des gelben P auf den des roten zurückgeht, wenn es zur Ausscheidung des letzteren kommt.

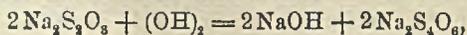
Wenn die beiden P-Formen polymorph sind, müssen ihre fl. Formen identisch sein, und gelber P in geschmolzenem Zustande oder in konz. Lsg. mufs durch Einsaat von rotem P leicht in letzteren übergeführt werden. Das ist nicht der Fall; denn eine gesättigte Lösung von gelbem P in  $CS_2$ , die mit rotem P geimpft und 31 Tage lang bei  $0-10^\circ$  im Dunkeln gehalten worden war, zeigte keine sichtbare Veränderung. Bei weiterem Sinken der Temperatur schied sich reichlich gelber P aus. Geschmolzener und mit rotem P geimpfter gelber P blieb unverändert, als er 8 Stunden auf  $100^\circ$ , dann 10 Stunden auf  $145-156^\circ$ , dann 9 Stunden auf  $195-202^\circ$  in einer  $CO_2$ -Atmosphäre erhitzt worden war. Dagegen wurde nach zweistündigem Erhitzen auf  $245-256^\circ$  reichlich roter P gebildet. Auch bei langem (45stündigem) Erhitzen auf  $150-170^\circ$  entstand etwas roter P. Daraus folgt, dafs der rote P in der Schmelze des gelben P erst gebildet werden mufs, u. dafs die beiden Formen des P nicht polymorph, sondern chemisch verschieden sind. (Monatsh. f. Chemie 22. 700—6. 24/9. [13/6.\*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Alfred Stock und Martin Blix, *Über das Borimid,  $B_2(NH)_2$* . Durch Einleiten von  $H_2S$  in Borbromidslgg. erhält man nach STOCK und POPPENBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 399; C. 1901. I. 663) das *Borsulfid-sulphydrat*,  $B_2S_3 \cdot H_2S$ . Diese Rk. vollzieht sich anfangs äufserst lebhaft unter Entw. von HBr, verlangsamt sich aber bald sehr beträchtlich, weil eine *Doppelverb. von Borbromid mit Borsulfid*,  $BBr_3 \cdot B_2S_3$ , entsteht, welche von  $H_2S$  nur schwer angegriffen wird. Diese Doppelverb. erhält man am leichtesten durch Auflösen von Borsulfid-sulphydrat in überschüssigem Borbromid und Eindampfen im Vakuum; farblose Krystalle, die oberhalb  $100^\circ$  schm. und bei höherer Temperatur, sowie bei längerem Kochen in  $CS_2$  in  $B_2S_3$  und  $BBr_3$  zerfallen. — Auch eine gut krystallisierte *Doppelverbindung von Borchlorid mit Borsulfid*,  $B_2S_3 \cdot BCl_3$ , liefs sich erhalten. — Die *Darstellung gröfserer Mengen reinen, trocknen, flüssigen Ammoniaks* nimmt man am besten wie folgt vor: Ein inniges Gemenge von Salmiak und nur teilweise gelöschtem Marmorkalk wird in einen grofsen Glaskolben gebracht, durch dessen doppelt durchbohrten Gummistopfen ein mit Hg abgeschlossenes Sicherheitsrohr und ein Gasableitungsrohr gehen. Letzteres steht durch eine Verzweigung mit einem kleinen, nach Art der Thermoregulatoren konstruierten App. in Verb., welcher die Gaszufuhr zu dem unter dem Kolben befindlichen Brenner automatisch je nach dem in dem Ammoniakentwicklungsgefäfs herrschenden Druck regelt. Das entweichende  $NH_3$  passierte eine mit wenig Glycerin gefüllte Blasen-zählflasche, dann eine Reihe mit Ätzkalk und Natronkalk beschickter Trockentürme, sowie eine 4 m lange Schicht Na-Draht und wurde dann mit Hilfe von Alkohol u. fl. Luft verflüssigt. — Beim Einwirkenlassen von fl. Ammoniak auf andere Körper bedient man sich am besten der Einschmelzröhren aus leicht schmelzbarem Glase, welche beim Erhitzen des Gemenges selbst auf  $100-115^\circ$  fast immer Stand halten. Will man in einem derartigen Rohr eine Filtration vornehmen, so zieht man das Rohr, nachdem man die Substanz eingefüllt und das  $NH_3$  über derselben verflüssigt hat, in der Mitte aus, bläst es dann an dieser Stelle zu einer Kugel auf, bringt in die Erweiterung einen Asbestpfropf ein und schmilzt zu. Soll das Filtrieren vor sich gehen, so dreht man das Rohr um und kühlt ab; hierdurch wird die Fl. durch den Asbestpfropf hindurchgesaugt. — Um das Springen der Röhren beim Abkühlen durch fl. Luft zu vermeiden, hängt man dieselben in einen längeren DEWAR'schen Cylinder ein, in welchem sich zunächst nur wenig fl. Luft befindet, und giebt erst mehr des Kühlmittels hinzu, sobald das Glas die tiefe Temperatur der es umgebenden Luft angenommen hat.

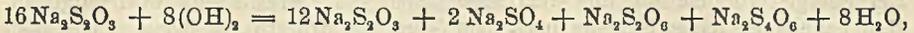
Verflüssigt man  $\text{NH}_3$  über  $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ , so bildet sich nach mehrstündigem Schütteln eine tiefgelbe Lsg., welche beim Verdampfen des  $\text{NH}_3$  eine *Verbindung*  $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  in intensiv gelben, zweigartigen Krystallen hinterläßt, welche sich mit W. unter B. einer gelben Lsg. zersetzen. Diese gelbe Substanz ist wahrscheinlich mit der von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 115. 207) aus  $\text{B}_2\text{S}_3$  und  $\text{NH}_3$  erhaltenen Verb. identisch. — Borsulfid, welches aus dem Sulfhydrat durch Erhitzen im H-Strom auf  $300^\circ$  dargestellt war, erwies sich als in fl.  $\text{NH}_3$  kl. oder unl. und lieferte mit  $\text{NH}_3$ -Gas bei Zimmertemperatur heller gelbe Prodd. von wechselnder Zus. — Durch mehrstündiges Erhitzen in einem Strom von trockenem H oder  $\text{NH}_3$  auf  $115$ – $120^\circ$  zerfällt die Verb.  $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  in Schwefelammonium und *Borimid*,  $\text{B}_2(\text{NH})_2$ , das als weißes, lockeres, noch etwas schwefelhaltiges Pulver hinterbleibt. Dieser Schwefel ist aus dem Prod. durch  $\text{CS}_2$  nicht zu entfernen; man vermeidet die Abscheidung größerer Mengen desselben, wenn man über möglichst fein zerriebenes, in einem auf  $75^\circ$  erwärmten U-Rohr befindliches Borsulfidsulfhydrat einen langsamen  $\text{NH}_3$ -Strom leitet, nach Beendigung der Hauptrk. (12–15 Stdn. bei Anwendung von 3 g Sulfhydrat) die Temperatur auf  $115$ – $120^\circ$  steigert, die Rk. mehrere Tage fortsetzt, das Prod. fein pulverisiert und nochmals bei  $115^\circ$  mit  $\text{NH}_3$  behandelt. — Das Borimid wird von Wasser unter starker Erwärmung in Borsäure und Ammoniak zerlegt; bei  $125$ – $130^\circ$  beginnt es,  $\text{NH}_3$  zu entwickeln, und zerfällt bei höherer Temperatur in Borstickstoff, BN, und Ammoniak; in absol. A., Ä. und  $\text{CS}_2$  ist es unl.; bei dem Versuch, es durch 12-stündiges Erhitzen mit fl. Ammoniak auf  $115^\circ$  in Boramid überzuführen, entstand ein wie schleimiges Al-Hydroxyd aussehender Körper von noch unbekannter Zus. — Verflüssigt man über dem Imid trocknes  $\text{HCl}$ -Gas, so bildet sich das *Chlorhydrat*,  $\text{B}_2(\text{NH})_2 \cdot 3\text{HCl}$ ; schweres, weißes Pulver; wird von W. zers.; ist unl. in organischen Solvenzien; zerfällt beim Erhitzen in Borstickstoff, Salzsäure und Salmiak. — Mit einer Lsg. von Schwefel in fl. Ammoniak — dem *Sulfammonium*,  $(\text{NH}_3)_x \cdot \text{S}$ , MOISSAN's (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 510; C. 1901. I. 773) — giebt das Borimid bei  $100^\circ$  eine violettstichig dunkelblaue Lsg., welche beim Eindampfen einen tiefblauen, an trockner Luft beständigen, amorphen Körper hinterläßt. In eiskaltem W. l. sich derselbe mit violetter Farbe, die langsam beim Stehen, sofort auf Zugabe von SS. verschwindet unter Abscheidung von Schwefel. Mit absol. Alkohol er giebt der blaue Körper eine beständigere, intensiv violette Lsg.; in  $\text{CS}_2$  ist er unl. — Vielleicht besteht zwischen diesen Farbenercheinungen und der amethystroten Färbung, welche beim Lösen von S-haltigem  $\text{CS}_2$  in verd. alkoh. Kali auftritt, ein Zusammenhang. — Die sehr empfindliche Rk. ist für Schwefel charakteristisch; mit  $\text{H}_2\text{S}$  ist sie nicht zu erhalten; die Verb.  $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  färbt fl.  $\text{NH}_3$  beim Erhitzen grünlich unter Abscheidung einer weißen Substanz (Borimid?).

Der aus dem Borimid und dessen Chlorhydrat erhaltliche *Borstickstoff*, BN, unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Borstickstoff durch größere Reaktionsfähigkeit; von h. W., verd. Natronlauge u. Ammoniaklsg. wird er unter Entw. von  $\text{NH}_3$  leicht zers.; durch kurzes Glühen geht er in den indifferenten, wohl höhermolekularen Borstickstoff über. — Das Borimid der Vf. ist das erste anorganische Amid-, bezw. Imidderivat eines Metalloides, denn das *Phospham* von LIEBIG u. WÖHLER, welches sich weder beim Erhitzen, noch unter der Einw. von W. und SS. verändert, dürfte kaum die ihm von seinen Entdeckern zugesprochene Formel  $\text{PN}_2\text{H}$  besitzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3039–47. 28/9. [15/8.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

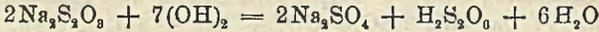
Arnold Nabl, *Über Einwirkung von Hydroperoxyd*. Wie Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3093. 3554; C. 1900. II. 1227; 1901. I. 294) gezeigt hat, verläuft die Einw. von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat (1:2) nach der Gleichung:



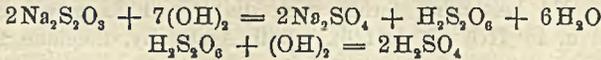
wenn das beim Versetzen mit Peroxyd entstehende Alkali gleich neutralisiert wird. Geschieht das nicht, so bleiben 75% des angewandten Thiosulfats unverändert, und der Reaktionsverlauf entspricht der Gleichung:



wenn Thiosulfat im Überschuß vorhanden ist und nicht erwärmt wird. In beiden Fällen wirkt zuerst 1 Mol.  $(\text{OH})_2$  auf 2 Mol. Natriumthiosulfat unter B. von Tetrathionat und NaOH ein. Im zweiten Falle wird letztere durch Dithionsäure neutralisiert, die gemäß der Gleichung:

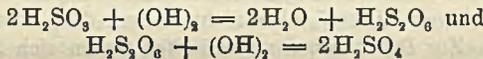


gebildet wird. Wirkt Hydroperoxyd in diesem Molekularverhältnis auf Thiosulfat ein, so verschwindet letzteres gänzlich, und es ist gleichviel S als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Dithionsäure zugegen. Durch überschüssiges Peroxyd wird die Dithionsäure zu Schwefelsäure oxydiert, so daß dann die Rk. in den zwei Phasen:



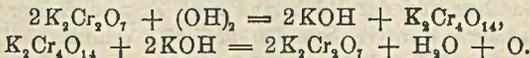
verläuft.

Vf. liefs darauf Hydroperoxyd auf Bariumsulfid einwirken. Bei großem Überschuß von Bariumsulfid wurden stets geringe Mengen von Dithionat erhalten. Die Ausbeuten sind sehr geringe, weil die Rkk.:



fast gleichzeitig verlaufen.

Um aus diesen Rkk. Schlüsse auf die Wirkungsweise des Hydroperoxyds ziehen zu können, nahm Vf. Molekulargewichtsbestimmungen der Salze durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung vor. Da Thermometerablesungen keine genügend genauen Werte liefern können, um zwischen der mono- u. bimolekularen Formel der vollkommen dissociierten Salze  $\left(\frac{158}{3} = 52,66 \text{ u. } \frac{316}{5} = 63,2\right)$  zu entscheiden, wurden die Temperaturdifferenzen zwischen den Gefrierpunkten der Lsg. u. des Lösungsmittels auf thermoelektrischem Wege nach einem Verfahren bestimmt, das auf Veranlassung des Vf.'s von A. LAMPA ausgearbeitet worden ist, und über welches von letzterem später berichtet werden wird. Die gefundenen Werte entsprechen den für die monomolekulare Formel berechneten Zahlen, und Vf. schließt daraus, daß da Hydroperoxyd tatsächlich als Bihydroxyd reagiert hat. Da es in den untersuchten Fällen reagiert wie Jodionen, ist es, wie  $\text{J}_2$ , bei Abwesenheit von Metallen u. positiven Radikalen als  $(\text{OH})_2$  aufzufassen. Vf. erörtert schließlich die Art der Einw. von Peroxyd in Form von Hydroxylionen  $\text{OH}'$  auf Silberoxyd, Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Im letzteren Falle entsteht wahrscheinlich analog der B. von Tetrathionat aus Thiosulfat überchromsaures Kalium, das unter Rückbildung von Bichromat auf das Alkali einwirkt:



Der freien Überchromsäure müßte dann die Formel  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  zukommen. (Monatshefte f. Chemie 22. 737—44. 24/9. [7/6.\*] III. chem. Univ.-Lab. des Prof. E. LIPP-MANN.)

ALEXANDER.

Gustave Gin, *Gewinnung von Ferrosilicium mittels Elektrizität*. Der Vf. empfiehlt die Darst. von Ferrosilicium auf elektrischem Wege. Ferrosilicium findet Verwendung als Zusatz beim Bessemerprozefs, zur Umwandlung von weißem in graues Roheisen u. als Zusatz zum Stahl. Es sind bisher die Verbb.  $\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ ,

$\text{Fe}_3\text{Si}$ , und  $\text{FeSi}$ , bekannt. Der Ofen, in welchem in Meran die Darst. des Ferrosiliciums erfolgt, wird nicht beschrieben. Es werden verwandt Mischungen aus Eisen, Quarz und Koks, aus Eisenerz, Quarz und Koks oder aus Martinschlacken u. Koks. Der Energieverbrauch für die elektrische Darst. des Ferrosiliciums wird mitgeteilt. Man kann auch reines Silicium nach dem Verf. von SCHEID aus Kohle und Kieselsäure oder Carborundum u. Kieselsäure darstellen. (Elektrochem. Ztschr. 8. 148—56. 1/10. Paris.)  
BODLÄNDER.

W. Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis des Uranylsulfats*. (Forts. v. S. 678.) Das Uransulfat,  $\text{USO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , zers. sich in wss. Lsg. unter B. basischer Salze, von denen Vf. das Salz  $2[\text{SO}_4\text{U}\cdot\text{UO}] + \text{UO} + 4\text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $[\text{SO}_4\text{U}\cdot\text{UO} + 0,5\text{UO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  isolierte. Dasselbe unterscheidet sich von dem EBELMEN'schen Salze  $\text{SO}_4\text{U}\cdot\text{UO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , durch geringere Löslichkeit in Mineralsäuren und besonders in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Die wss. Lsgg. des Uransulfats,  $\text{SO}_4\text{U} + 4\text{H}_2\text{O}$ , besitzen u. a. bei 1% Salzgehalt eine  $D^{10}$ . 1,0058, bei 3%  $D^{10}$ . 1,0165, bei 5%  $D^{17,2}$ . 1,0272, bei 10%  $D^{15,6}$ . 1,0539. — Vf. bestimmte ferner noch die DD. in Lsgg. von verd. Schwefelsäure (D. 1,14) u. in  $\text{HCl}$  (D. 1,0146). (Bull. Acad. roy. Belgique 1901. 483—85. 8/10.)  
PROSKAUER.

K. A. Hofmann u. Eduard Strauss, *Über das radioaktive Blei*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3126; 34. 8. 907; O. 1900. II. 1230; 1901. I. 438. 1084.) Radioaktives Blei findet sich im Brögerit, Cleveit, Uranpecherz, Alvit, Samarskit, Uran glimmer, Euxenit von Hitteroë, aber nicht in dem dem letzteren sehr ähnlichen Äschynit vom Ural. Zur Darst. von Radiobleisulfat eignen sich am besten die Sodafällungen der Urannitratmutterlaugen, welche  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ , radiobleihaltiges  $\text{PbO}$ , poloniumhaltiges  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und radiumhaltiges  $\text{BaCl}_2$ , ferner Molybdän- u. Vanadinsäure enthalten. Durch Erhitzen mit Salzsäure, Abrauchen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit sehr verd. Schwefelsäure erhält man aus diesen Rückständen ein Gemisch von Blei-, Ca- und Ba-Sulfat. Dasselbe wird unter W. fein zerrieben und mehrmals mit Schwefelammonium ausgezogen. Die entstandenen Sulfide werden wiederholt mit Salzsäure eingedampft. Unvollständig angegriffen wird hierbei das Sulfid des „Homologen des Mangans“ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 909), leicht gel. dagegen das Radiobleisulfid. Übergießt man das so gewonnene Chlorid mit 3%ig. Salzsäure und leitet  $\text{H}_2\text{S}$  ein, so bleibt ein Gemenge von  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  u. event.  $\text{CuS}$  zurück, während das Radiobleichlorid, gleichzeitig mit gewöhnlichem  $\text{PbCl}_2$ , in Lsg. geht. Bequemer ist jedoch die Trennung des Chloridgemenges durch Übergießen von 100 g desselben mit 500 ccm reiner 15%ig.  $\text{NaCl}$ -Lsg. + 1 ccm rauchender Salzsäure und Erhitzen; beim Erkalten krystallisiert fast alles  $\text{PbCl}_2$  aus, während das Radiobleichlorid in Lsg. geht. Nach Wiederholung dieser Operation verd. man das Filtrat stark mit W. und fällt mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Das Sulfid wird mit 1%ig. Salzsäure, dann mit Schwefelammonium gewaschen, in das Chlorid übergeführt, letzteres mit Kochsalzlsg. extrahiert, wieder als Sulfid gefällt, mit Salzsäure, hierauf mit Salpeter- und Schwefelsäure eingedampft, das Sulfat mit verd. Schwefelsäure gewaschen und der Rückstand nach Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure und Salpetersäure mehrere Stunden auf  $450^\circ$  erhitzt. — Das so gewonnene Radiobleisulfat wirkte auf die photographische Platte durch Glas, Aluminium, Kautschuk, Luft u. Papier viel stärker ein, als ein gleichzeitig aus demselben Ausgangsmaterial dargestelltes Poloniumpräparat ( $\text{BiOCl}$ ), entlud dagegen das Elektroskop weit langsamer als letzteres. — Als das Radiobleisulfat 2 Monate unbedeckt dem Tageslicht ausgesetzt wurde, änderte sich die photographische Aktivität nicht (Unterschied von der Phosphoreszenz der Erdalkalisulfide). — Die Strahlen, welche das Radioblei aussendet, sind BRCQUEREL-Strahlen; dieselben durchdringen die lichtempfindliche Schicht der photographischen Platte weit schwerer als die Radiumstrahlen.

— Die Wirksamkeit des von den Vf. isolierten Radiobleis kann nicht auf eine Beimengung oder Induktion von Radium, Polonium oder Actinium zurückgeführt werden, da Gemische von gewöhnlichen Bleisalzen mit diesen Leuchtstoffen unter den bei obiger Isolierung inne gehaltenen Bedingungen lediglich inaktives  $\text{PbSO}_4$  lieferten. — Von den genannten Stoffen unterscheidet sich das Radioblei ferner sehr scharf durch seine Eigenschaft, nur als Sulfat auf die photographische Platte zu wirken. Verwandelt man aktives Radiobleisulfat durch Erhitzen mit etwas Schwefel teilweise in das Sulfid, so verliert es seine Wirksamkeit, erlangt dieselbe aber wieder durch Zurückverwandlung in reines Sulfat. Durch 15stündiges Erhitzen auf  $450^\circ$  wird die photographische Aktivität des Sulfats erheblich gesteigert. In bezug auf die Fähigkeit, elektrische Ladungen zu zerstreuen, zeigten Radiobleisulfat, -sulfid, -jodid, -chlorid, -chromat und -carbonat keinen Unterschied; das gleiche gilt bezüglich der photographischen Wirksamkeit von den verschiedenen Salzen des Radiums u. Poloniums. — Poloniumoxychlorid, welches die photographische Platte nur halb so stark schwärzte wie das Radiobleisulfat, entlud das Elektroskop viermal so rasch wie letzteres. Die photographisch wirksame Strahlung kann mithin nicht identisch sein mit dem die Zerstreung elektrischer Ladungen verursachenden Agens. — Die Vermutung, daß den radioaktiven Elementen ein feiner, kaum wägbarer Stoff anhaftet, der allmählich ausströmt, wobei er elektrische Ladungen zerstreut und gleichzeitig photographisch wirksame Schwingungen erregt, ist unhaltbar; denn wenn auch die erloschene Aktivität des Radiobleis durch Kathodenstrahlen regeneriert wird — was man als eine Zuführung des gedachten Stoffes auffassen könnte —, so spricht doch die Thatsache, daß durch längeres Erhitzen auf  $450^\circ$  die Wirksamkeit erhöht wird, gegen das Vorhandensein eines flüchtigen, abdissozierbaren Stoffes. Vielleicht spielen sich innerhalb der Atome radioaktiver Stoffe Vorgänge ab, welche eine Aussendung von Strahlen verschiedener Wellenlänge, mithin auch verschiedener Absorbierbarkeit und Wirksamkeit, zur Folge haben.

In chemischer Hinsicht schließt sich das Radioblei durch die Fällbarkeit mit  $\text{H}_2\text{S}$  aus schwach saurer Lsg., die Unlöslichkeit des Sulfats in verd. Schwefelsäure und die Löslichkeit des Hydroxyds in Ätzalkalien eng an das Blei an; von letzterem unterscheidet es sich jedoch durch die Unzersetzbarkeit seines Chromats durch verd. Schwefelsäure, die Löslichkeit seines Chlorids in Kochsalzlsg. und die leichtere Zerlegbarkeit seines Sulfids durch rauchende Salzsäure. — Unter der Einw. von Kathodenstrahlen leuchtet Bleisulfat mit blauem Licht, während Radiobleisulfat hellblaues Licht ausstrahlt und nachträglich phosphoresziert. — Durch Erhitzen unter Luftzutritt auf  $500^\circ$  färben sich die aktiven Sulfate, häufig auch die Chloride, intensiv rosa. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3033—39. 28/9. [12/8.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.)  
STELZNER.

Arthur Rosenheim u. Kurt Oppenheim, *Über Alkalidoppelnitrite des Quecksilbers und Zinks*. Die Vf. haben folgende Salze dargestellt:  $\text{K}_3\text{Hg}(\text{NO}_2)_6\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert aus dem Filtrat eines Gemisches von Merkurinitrat- u. Kaliumnitritlsg., welches eine Fällung von Quecksilberoxyd giebt, und bildet durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Krystalle.  $\text{KHg}(\text{NO}_2)_3$  scheidet sich aus der an Nitrit ärmeren Lsg. in heller gefärbten Krystallen ab.  $\text{Na}_2\text{Hg}(\text{NO}_2)_4$ , aus einer Mischung von Natriumnitrit- u. Natriumnitratlsg. Durch heißes W. wird es unter Abscheidung von  $\text{HgO}$  und  $\text{Hg}$  zersetzt.

Aus einer Lsg., die durch Einleiten von salpetriger S. in ein mit W. angerührtes Gemisch von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und  $\text{KNO}_3$  erhalten wurde, krystallisierten schwach gelblich gefärbte Krystalle von der Zus.  $\text{K}_3\text{Zn}(\text{NO}_2)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Verb. ist sehr hygroskopisch und zers. sich in wss. Lsg. unter Abscheidung eines weißen Pulvers. (Z. anorg. Ch. **28**. 171—74. 9/10. [29/6.] Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.)  
BÖTTGER.

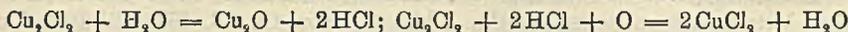
V. v. Cordier, *Über die Einwirkung von Brom auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln*. Im Anschluß an frühere Unterss. über das Verhalten des Chlors zu metallischem Silber im Lichte u. im Dunkeln (Monatsh. f. Chemie 21. 184. 655; C. 1900. I. 949; II. 1006) hat Vf. das Verhalten des Broms unter ähnlichen Verhältnissen studiert. Der zunächst angewandte Apparat glich im Prinzip dem früher beschriebenen, nur wurden, da das Brom die Vaselinedichtungen angriff, die Silberspiralen nicht in den U-Röhren, sondern in besonders konstruierten Wägegläschen gewogen. Der wie früher gereinigte  $\text{CO}_2$ -Strom wurde in zwei Äste geteilt, deren einer zur Füllung der U-Röhren diente, während der andere durch eine Schicht von Brom und W., die sich in einer mit Eis gekühlten Waschflasche befanden, u. dann zu den Silberspiralen geleitet wurde. Zu letzteren gelangte so Brom von der konstanten Tension bei  $0^\circ$ . Die Zunahmen der Silberspiralen waren bei der Einw. von Bogen- und Auerlicht fast durchweg kleiner, als im Dunkeln, was auf eine Steigerung des Reduktionsvorganges im Lichte deutet. Bei Argandlicht ist das Verhältnis der beiderseitigen Zunahmen umgekehrt. Da die Werte der Zunahmen wenig übereinstimmten, wurde N als inaktives Gas zur Erzeugung des Bromstromes angewandt. Die so erhaltene Versuchreihe zeigte ebenfalls keine Konstanz der Zunahmen, wohl aber im allgemeinen die Tendenz einer erhöhten Bromaufnahme im Dunkeln. Vf. liefs deshalb in anderen durch Abbildungen erläuterten Apparaten den Dampf reinen, siedenden Broms auf die Silberspiralen einwirken. Es wurden so übereinstimmende Resultate erhalten, aus denen Vf. folgende Schlüsse zieht: 1. Das Verhältnis der Aufnahmen von Halogen durch das Silber ist bei Br ein anderes, als bei Cl. Während das Licht die B. von  $\text{AgCl}$  befördert, wird durch dasselbe bei  $\text{AgBr}$  vorwiegend der Zersetzungsprozess gesteigert, so dafs im allgemeinen im Dunkeln die gröfsere Zunahmen auftreten. — 2. Eine Abgabe von Br durch die im Lichte oder im Dunkeln bromierten Silberspiralen ist bei weiterer Belichtung im  $\text{CO}_2$ -Strome nicht wahrzunehmen. — 3. Bei monatelanger Einw. von Br auf Ag sind im diffusen Lichte die Zunahmen auch kleiner, als im Dunkeln. (Monatsh. f. Chemie 22. 707 bis 716. 24/9. [13/6.\*] Lab. f. allgem. Chem. a. d. techn. Hochschule zu Graz.) ALEXANDER.

Adolf Baeyer und Victor Villiger, *Über die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Eine Erwiderung*. BERTHELOT modifiziert in seiner letzten Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 897; C. 1901. I. 1089) seine früheren Angaben über die Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd erheblich und nimmt jetzt an, dafs sich aus dem Superoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , intermediär ein Sesquioxyd,  $\text{Ag}_4\text{O}_3$ , bildet. Dessen allmähliche Zers. verursacht nach der Annahme von BERTHELOT die langsame, der ersten stürmischen folgende Sauerstoffentwicklung, die die Vf. auf die allmähliche Gasabgabe von der mit fertig gebildetem Sauerstoffgas übersättigten Lsg. zurückführen. Die Vf. wiederholten den Vers. von BERTHELOT nur unter Anwendung gröfserer Mengen Silberoxyd und bei noch schnellerer Arbeit. Es ergab sich, dafs bei der unter starker Gasentwicklung erfolgenden Einw. des Wasserstoffsuperoxyds auf Silberoxyd ein Rückstand verbleibt, der nach schneller Filtration bei Behandlung mit Schwefelsäure so gut wie gar keinen Sauerstoff entwickelte, während 175 ccm hätten entwickelt werden müssen, wenn BERTHELOT's Annahme richtig wäre, dafs sich primär  $\text{Ag}_4\text{O}_3$  bildet, das dann durch Schwefelsäure zers. wird. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs die von BERTHELOT beobachtete Gasentwicklung davon herrührte, dafs er zur Darst. des Silberoxyds carbonathaltige Natronlauge benutzte. Auch Silbercarbonat giebt mit Wasserstoffsuperoxyd eine Gasentwicklung; es bleibt aber unverändertes Carbonat zurück, das dann mit Säure Kohlensäure entwickelt, welche BERTHELOT vielleicht für Sauerstoff hielt. Wenn BERTHELOT zur Entkräftung der Annahme, dafs die bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd entstehende Lsg. Sauerstoff in Übersättigung enthielt, die Lsg. filtrierte und dann den

Gasehalt bestimmte, so übersah er, daß die Filtration die Aufhebung der Übersättigung bewirkte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2769—74. 28/9. München.) BODL.

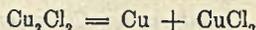
Max Gröger, *Über Kupferchlorür*. Die Unters. der Einw. von W. bei Ausschluß von Sauerstoff durch Durchleiten von Wasserstoff oder Kohlenoxyd führte zu einem dunkelroten Rückstand, der hauptsächlich aus Kupferoxydul und metallischem Kupfer bestand. Die B. von Kupfer unterbleibt bei Ausschluß von Licht.

Beim Schütteln von Kupferchlorür mit W. bei Zutritt von Luft, aber Ausschluß von Licht wurden grüne Legg. und verschieden gefärbte Ndd., die wahrscheinlich Gemischen von rotem Oxydul, weißem Chlorür u. grünen oder gelbgrünen basischen Chloriden entsprechen, erhalten. Die Entstehung der letzteren erklärt sich durch Wechselwirkung des nach:



gebildeten Cuprichlorids auf Cuprochlorid oder Cuprooxyd. Als Endprod. der Einw. von Luft auf feuchtes Cuprochlorid wird die Verb.  $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  angesehen.

Mit Bezug auf die Einw. von sehr verd. HCl auf Kupferchlorür giebt Vf. an, daß im Lichte eine Änderung der Farbe in schwärzlichgrün, schwarz u. schließlichschwarz dunkelkupferbraun erfolgt, welche mit dem Zerfall nach der Gleichung:



zusammenzuhängen scheint. Dementsprechend unterbleibt bei Ggw. von  $\text{CuCl}_2$  diese Umsetzung. Die stufenweise Änderung der Farbe erklärt sich durch die Wirkungen der verschieden starken Überzüge von Kupfer auf dem Chlorür. Ein rasches Verf. zur Gewinnung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  besteht in folgendem: 42 g kryst.  $\text{CuCl}_2$  werden in 200 ccm Salzsäure (D. 1,175) und 100 ccm W. gel., die Lsg. wird auf dem Wasserbade mit ausgeglühtem Kupferblech erwärmt, nach Entfärbung in 2 l k. W. gegossen, der Nd. auf dem Saugfilter mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 20) und dann mit absol. A. gewaschen und rasch im Trockenschrank getrocknet. Bei Abschluß von W. ist das Präparat vollkommen luft- u. lichtbeständig. (Z. anorg. Ch. 28. 154—61. 9/10. Wien. Chem. Lab. d. k. k. Staatsgewerbeschule.) BÖTTGER.

Gunner Jörgensen, *Über das Verhalten salzsaurer Metazinnsäurelösungen gegenüber Schwefelwasserstoff*. Die Unters. ist auf die Bestimmung der Zus. der Ndd. gerichtet, die sich aus Legg. von Metazinnsäure in HCl bei Zusatz von Schwefelwasserstoff ausscheiden, und auf die Veränderung der Zus. bei längerer Berührung der Ndd. mit der Fl. — Die Metazinnsäure stellte Vf. durch Oxydieren von Zinn mit Salpetersäure und Auswaschen des so erhaltenen Prod. durch dreimaliges mehrstündiges Berühren mit dem dreifachen Volum konz. HCl und darauf mit Salzsäure von der D. 1,1 her. Der dabei bleibende Rückstand diente zu den Verss. — Die Bestimmung des  $\text{H}_2\text{S}$  geschah mittels Jodlsg., die des Zinns der salzsaurer Lsg. durch Fällen mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Der Gang der Unters. bestand darin, daß der Gehalt der Lsg. an  $\text{H}_2\text{S}$  nach bestimmter Dauer ermittelt wurde. Da der ursprüngliche Gehalt bekannt war, ergab die Differenz die gebildete Menge  $\text{SnS}_2$ . In einigen Fällen wurde noch die Konzentration der HCl bestimmt. Im speziellen wurde der Einfluß der Konzentration des  $\text{H}_2\text{S}$ , der Zinnsäure, HCl, ferner der Zeit und der Temperatur ermittelt. Das Resultat der Verss. ist, daß Erhöhung der Konzentration des  $\text{H}_2\text{S}$  u. der Zinnsäure, wie auch Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Dauer eine Vergrößerung der Absorption des  $\text{H}_2\text{S}$  bewirken. Die Umwandlung der anfangs schwefelarmen Ndd. in schwefelreichere erfolgt sehr langsam. Die Geschwindigkeit nimmt viel rascher als dem Gesetz der Massenwirkung entsprechend ab. Der Vf. hat sich überzeugt, daß die Umwandlung in  $\text{SnS}_2$  schließlichschwarz vollständig wird; das Disulfid hat eine bräunlichgelbe Farbe. (Z. anorg. Ch. 28. 140—53. 9/10. [Febr.] Kopenhagen.) BÖTTGER.

**F. Mawrow**, *Zwei Phosphormolybdänverbindungen*. Beim Erwärmen einer mit Salzsäure stark angesäuerten Lsg. von Ammoniummolybdat mit unterphosphoriger S. färbt sich die Lsg. blau oder grün, und es scheiden sich kupferfarbene Schuppen aus. Die Schuppen sind in W. sehr schwer l. Durch Alkalien und Ammoniak wird die Verb. unter Abscheidung eines gelbbraunen Nd. zers. Durch SS. findet ebenfalls Zers., beim Erhitzen auf dem Platinbleche Verpuffen statt. Die Zus. der Verb. entspricht der Formel  $\text{Mo}_5\text{O}_8(\text{H}_3\text{PO}_3)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Substanz besitzt stark reduzierende Eigenschaften.

Die grüne wss. Lsg. dieser Verb. geht rasch in eine tiefblaue über, die beim Eindampfen eine blaue M. giebt, die ebenfalls beim Erhitzen verpufft und die Zus.  $\text{Mo}_5\text{O}_{18}(\text{H}_3\text{PO}_3)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hat. Die Verb. besitzt stark reduzierende Eigenschaften und giebt mit  $\text{KMnO}_4$  eine farblose Lsg. Mit Alkalien, Ammoniak, Natriumcarbonat und einigen Metallsalzen entstehen gefärbte Ndd. (Z. anorg. Ch. 28. 162—66. 9/10. Rustschuk (Bulgarien). Chem. Lab. des Staatsgymnasiums „Prinz Boris.“) BÖTTGER.

### Organische Chemie.

**Walther Löb**, *Pyrogene Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen Stromes. I. Mitteilung. Das Verhalten des Chloroforms, des Tetrachlorkohlenstoffs und ihrer pyrogenetischen Zersetzungsprodukte*. Der elektrische Strom diente zur Erhitzung einer Metalldrahtspirale, durch die er geleitet wurde. Der Draht befand sich in einem Kolben, in dem die Dämpfe, deren Zers. in der Hitze untersucht werden sollte, durch Kochen entwickelt wurden. Die erreichten Temperaturen betrugten etwa 1000°. Der Vf. versuchte den Nachweis zu führen, dafs bei der Zers. des Chloroforms primär Dichlormethylen,  $\text{CCl}_2$ , entsteht. In keinem Falle gelang es, die Existenz dieses Stoffes nachzuweisen. Doch sprechen die Umsetzungen der pyrogenen Zersetzungsprodd. bei Ggw. von W. und Anilin dafür, dafs Dichlormethylen intermediär entsteht. Während bei Abwesenheit von W. Chloroform in Tetrachloräthylen, Hexachlorbenzol u. Hexachloräthan neben Chlorwasserstoff übergeht, findet bei Ggw. von W. die B. von reichlichen Mengen Kohlenoxyd statt. Der Vf. nimmt an, dafs letzteres nach der Gleichung:

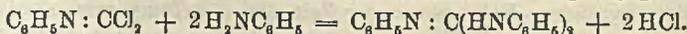


entsteht.

Bei der pyrogenetischen Zers. des Perchloräthylens in Ggw. von W. entsteht nur wenig Kohlenoxyd, sondern Perchlorbenzol und Chlor. Eine Dissociation des Perchloräthylens in 2 Mol.  $\text{CCl}_2$  findet also nicht statt, da letzteres mit dem W. Kohlenoxyd oder Ameisensäure hätte geben müssen. Bei Ggw. von Anilin entsteht bei der pyrogenen Zers. des Chlf. *Triphenylguanidin*. Auch hierbei nimmt der Vf. intermediäres Auftreten von Dichlormethylen an. Es entsteht wahrscheinlich zunächst Phenylisocyanid:



Das Phenylisocyanid reagiert dann mit dem gleichzeitig vorhandenen Chlor unter B. von Isocyanphenylchlorid, welches mit 2 Mol. Anilin das Triphenylguanidin giebt:



*Tetrachlorkohlenstoff* spaltet bei der pyrogenetischen Zers. viel Chlor ab. Leitet man Luft durch, so entsteht Phosgen. Auch hier entsteht bei Ggw. von Anilin Triphenylguanidin und ein harziger, basischer Körper. (Z. f. Elektrochemie 7. 903—21. 3/10. Bonn. Chem. Inst.)

BODLÄNDER.

**Georg Wagner junior**, *Über Allylmethylisopropylcarbinol*. (J. pr. Chem. [2] 64. 349—52. — C. 1901. I. 668.)

RASSOW.

A. Bömer und K. Winter, *Beiträge zur Analyse der Fette. VI. Über einige Ester des Cholesterins und Phytosterins.* (Forts. von Z. Unters. Nahr.-Genußm. 2. 705; C. 99. II. 729.) Zum Nachweise von Phytosterin in Cholesterin, bezw. von Pflanzenfetten in tierischen Fetten ist bisher vorwiegend die Krystallform in Betracht gezogen worden. Die FF. beider AA. liegen so wenig auseinander, dazu ist der F. des Phytosterins an und für sich mit dem Ausgangsmaterial so schwankend, daß jene bisher zur Beurteilung nicht verwendbar waren. Vf. haben nun mehrere Abkömmlinge der beiden AA. dargestellt und untersucht, um vielleicht Ester zu finden, deren FF. genügend weit auseinander liegen.

Vf. geben zunächst eine ausführliche Zusammenstellung der bisher vorliegenden Litteratur über die Cholesterin- und Phytosterinester, beschreiben sodann die Reindarst. der AA. Zur Darst. der Ester wurden die konstanten F. zeigenden AA. mit der fünffachen Menge eines Säureanhydrids in zugeschmolzenen Glasrohren von 15 mm lichter Weite und 20 cm Länge eine Stunde lang im sd. Wasserbade erhitzt, der Inhalt mit Ä. aufgenommen, die Lsg. auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden

Ausgangsmaterial	Ausbeute Prozente	F. Grade	Schmelzpunkte des Esters der	
			Ameisensäure Grade	Essigsäure Grade
<i>Cholesterin:</i>				
Gallensteine . . . . .	—	146—147	95,5— 96,0	112,5—113,5
Schweinefett . . . . .	—	—	—	112,5—113,5
<i>Phytosterin:</i>				
Erdnußöl . . . . .	—	—	103,0—104,5	—
Baumwollsamöl . . . . .	0,18	136—137	104—105	123—124
Hanföl . . . . .	—	—	104—105	—
Ricinusöl . . . . .	—	—	104—105	—
Mohnöl . . . . .	0,13	136—137	107—107,5	125,5—126
Sesamöl . . . . .	—	137—137,5	107,5—108	128—129
Leinöl . . . . .	0,25	137—138	108—109	128—129
Rüböl . . . . .	0,28	139—140	112,5—113,0	134—135

Ausgangsmaterial	Schmelzpunkte des Esters der		
	Propionsäure Grade	Buttersäure Grade	Benzoësäure Grade
<i>Cholesterin:</i>			
Gallensteine . . . . .	—	—	—
Schweinefett . . . . .	95,0—96,0	95,0—96,0	145,0—146,0
<i>Phytosterin:</i>			
Erdnußöl . . . . .	—	—	—
Baumwollsamöl . . . . .	104—105	85—86	142—143
Hanföl . . . . .	—	—	—
Ricinusöl . . . . .	—	—	—
Mohnöl . . . . .	103—108,5	86,5—87,5	—
Sesamöl . . . . .	108—109	86—87	145—146
Leinöl . . . . .	103,5—109,5	86—87	—
Rüböl . . . . .	115,5—116,0	84,5—90	—

des Ä. und der überschüssigen S. erwärmt, der Rückstand in absol. A. gel., der Krystallisation überlassen und bis zum Eintreten eines konstanten F. umkrystallisiert.

Von den einzelnen Estern werden auch die Krystallformen eingehend besprochen und angegeben. In der Elementarzus. der Phytosterine und Cholesterine ist kein wesentlicher Unterschied zu bemerken, wengleich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des letzteren etwas höher ist. Auffallend ist, daß sich das Phytosterin des Rüböls, welches in seinem F. dem Cholesterin am nächsten steht, sich auch in der Elementarzus. diesem am meisten nähert. Die Zus. stimmt besser auf  $C_{27}H_{48}O$  als wie auf  $C_{26}H_{44}O$ . Die FF. der Phytosterinester zeigen einen ganz analogen Wechsel, wie die FF. des reinen Phytosterins je nach dem Ausgangsmaterial.

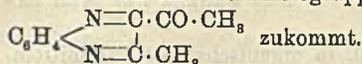
Aus den durch Ä. ausgeschüttelten unverseifbaren Bestandteilen des Sesamöls, 1,3% des Öls betragend, wurde das Sesamin isoliert, dicke Nadeln, F.  $121^{\circ}$ , dessen Zus. besser auf  $C_{33}H_{50}O_{10}$  stimmt als auf die von VILLAVECCHIA und FABRIS angenommene Formel  $(C_{11}H_{12}O_3)_2$ . Über den dritten unverseifbaren Körper des Sesamöls, das rote Öl, den Träger der BAUDOUIN'schen Rk., werden Vff. später berichten. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 865—88. 1/10. Münster i. W.) Woy.

Léo Vignon u. F. Gerin, *Über die reduzierenden Eigenschaften einiger Salpetersäureester*. Da bei der Nitrocellulose u. beim Nitromannit eine Einw. auf FEHLING'sche Lsg. beobachtet wurde, haben Vff. Methylnitrat, Kp.  $65-66^{\circ}$ , Äthylnitrat, Kp.  $87-88^{\circ}$ , und die Salpetersäureester des Glykols und Glycerins auf ihre reduzierende Wirkung untersucht. Die Rk. verlief negativ. Dagegen zeigte *Tetraerythrit*, F. 61 bis  $62^{\circ}$ , ein schwaches, *Hexanitrodulcit*, F.  $94-95^{\circ}$ , *Hexanitromannit* und *Pentanitromannit* ein starkes Reduktionsvermögen. Es scheint also, daß die polyatomigen Alkohole erst von einer gewissen Atomizität an auf FEHLING'sche Lsg. reduzierend einwirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 540—42. [7/10.\*]) HESSE.

E. Lespieau, *Über Brommalonsäuredialdehyd*. Bei der Einw. von Br auf die früher (Ann. Chim. Phys. [7] 11. 232; C. 97. II. 181) beschriebenen Verb. mit  $C_6$  hat Vf. mehrfach eine Verb. von der Zus.  $C_6H_3BrO_2$  erhalten, welche er früher als eine bromierte S. der Formel  $CHBr-CH-CO_2H$  aufgefaßt hat, da sie Carbonate zersetzte. Nach neueren Unterss. ist diese Verb. der Brommalonsäuredialdehyd, welcher in folgender Weise gewonnen werden kann: 3 Atome Br werden in einem Glaskolben dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt u. mit 1 Mol. der Verb.  $CHBr:CBR-CH_2OCH_3$  versetzt. Unter lebhafter Rk. (Entw. von Br u. HBr) bilden sich Krystalle, welche, aus sd. Bzl. umkrystallisiert reiner Brommalonsäuredialdehyd,  $CHO-CHBr-CHO$ , sind, weiße Krystalle, F.  $140^{\circ}$  (unter Zers.), ll. in A., Ä., Aceton, k. W., sd. Bzl., wss. Lsg. wird von  $FeCl_3$  violettrot gefärbt. — K-Salz,  $CHO-CKBr-CHO$ , weißes, hygroskopisches Salz. Wird Brommalonsäuredialdehyd in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin erhitzt, so entsteht *1-Phenyl-4-brompyrazol*,  $C_6H_5-\overset{CH=CBR}{\underset{N=N-CH}{\parallel}}$ , F.  $81^{\circ}$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 538—40. [7/10.\*]) HESSE.

Franz Sachs u. Hermann Barschall, *Über das Triketopentan*. I. 1,2,3-Triketone der aliphatischen Reihe,  $R-CO-CO-CO-R$ , sind bisher nicht bekannt geworden. Den Vff. ist es gelungen, den einfachsten Vertreter dieser Körperklasse, das Triketopentan,  $CH_3-CO-CO-CO-CH_3$ , darzustellen, indem sie Acetylaceton und Nitrosodimethylanilin zum Dimethylaminoanil des Triketopentans,  $(CH_3)_2N-C_6H_4-N:C(CO-CH_3)_2$ , kondensierten und letzteres durch Einw. von Säuren in Dimethyl-p-phenyldiamin und Triketopentan zerlegten. Diese Zerlegung erfolgt mit ungewöhnlicher Leichtigkeit beim Schütteln der äther. Lsg. des Kondensationsprod. mit verd. Schwefelsäure. Beim Verdunsten des Ä. hinterbleiben große Krystalle, welche das Hydrat des Triketons,  $CH_3-CO-CO-CO-CH_3 + H_2O$ , darstellen. Durch Dest.

desselben erhält man das wasserfreie Keton als orangerores Öl, das leicht W. anzieht unter Rückbildung des Hydrats. Das Triketon besitzt ungewöhnlich große Reduktionskraft; es reduziert FEHLING'sche Lsg. u. Kupferacetat in der Kälte momentan zu Oxydul, Kupfersulfat bei längerem Stehen in der Kälte, sehr schnell beim Kochen zu Metall. Mit Aminen (Anilin, Phenylhydrazin) reagieren nur zwei der drei Keto-  
gruppen des Triketopentans; ebenso erhält man mit o-Phenylendiamin ein Azin, welches noch eine freie Ketogruppe enthält, und dem wahrscheinlich die Konstitution



Durch Verwendung von Acetessigester u. Benzoylessigester an Stelle von Acetylaceton gelangten die Vff. zu den  $\alpha$ - $\beta$ -Diketocarbonsäureestern,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welche ebenfalls Vertreter einer neuen Körperklasse darstellen.

*Diacetyl-4-dimethylamidophenylaxomethin,  $\gamma$ -p-Dimethylamidoanil des Triketopentans*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Man erhitzt 6 g Acetylaceton und 9 g Nitrosodimethylanilin in A. zum Sieden, fügt 0,5 ccm Natronlauge hinzu, kocht bei Nachlassen der Rk. wieder auf und erneuert den Zusatz von NaOH, bis zur Beendigung der Rk. und Eintritt rein dunkelroter Farbe; dann kühlt man auf  $-20^\circ$  ab und saugt auf einer gekühlten Nutsche ab. Das Kondensationsprodukt bildet orangegelbe Krystalle (aus PAe.), F.  $73^\circ$ ; sl. Es wird schon durch sd. Eg. in Dimethylphenylendiamin und Triketopentan gespalten. — *Triketopentan*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Orangerotes Öl.  $\text{Kp}_{20}$ .  $65-70^\circ$ . Färbt sich an der Luft sogleich hellgelb u. verwandelt sich in das *Hydrat*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , welches farblose, rhombenförmige Krystalle bildet; letztere erweichen von  $30^\circ$  an und sind bei  $52^\circ$  ganz geschm.; sie sind ll. in W. und organischen Mitteln, außer PAe. u. Bzl.; beim Übergießen mit Alkalien findet Erwärmung und Zers. statt. — *Bisphenylhydraxon des Triketopentans*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Orangefarbene Nadeln mit bläulichem Reflex. F.  $156^\circ$  (rasch erhitzt, unter Zers.). — *Dianil des Triketopentans*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Prismen aus A. F.  $157,5^\circ$ . — *Methylacetochinoxalin*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_2(\text{CH}_3) \cdot (\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ . B. Aus dem Triketon, o-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumacetat. Gelbliche Nadeln aus A., F.  $86,5^\circ$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3047—54. 28/9. [22/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.)

PRAGER.

James Walker u. John S. Lumsden, *Die Hydrobromide der Undecylensäure*. Vff. weisen nach, daß die von BRUNNER durch Addition von HBr an Undecylensäure erhaltene Bromundecylsäure vom F.  $35^\circ$  nicht die ihr von NÖRDLINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2357; C. 90. II. 427) zugewiesene Konstitution  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_9 \cdot \text{COOH}$ , sondern die Konstitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{COOH}$  besitzt.

Bei Einw. von HBr auf Undecylensäure entsteht ein Gemisch beider Bromundecylsäuren. Arbeitet man ohne Gebrauch eines Lösungsmittels, so ist das Mengenverhältnis beider Verbb. ein sehr wechselndes. In äth. Lsg. entsteht vorwiegend BRUNNER's S. vom F.  $35^\circ$ , in Toluollsg. bei  $0^\circ$  dagegen als Hauptprodukt  $\omega$ -Bromundecylsäure.  $\omega$ -Bromundecylsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_9 \cdot \text{COOH}$ , bildet feine Nadeln aus Lg. vom F.  $51^\circ$ , unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. Die S. ist beim Erhitzen auch über ihren F. recht beständig u. zeigt keine Entw. von HBr. Löst man die S. in der berechneten Menge Natronlauge u. erwärmt mit einem Überschuß frisch gefällten Silberoxyds auf  $60-70^\circ$  während 12 Stunden, so entsteht  $\omega$ -Hydroxyundecylsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_9 \cdot \text{COOH}$ , lange Nadeln aus W., F.  $70^\circ$ , ll. in A. und Ä., zl. in Bzl., wl. in Lg. 100 Tle. W. lösen bei  $20^\circ$  0,04 Tle. Ca-Salz,  $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2$ , krystallisiert gut aus h. W. Barium-, Silber-, Strontium-, Zink- u. Quecksilbersalze bringen in der Lsg. des Na-Salzes der S. Fällungen hervor, das Mg-Salz fällt nur aus konz. Lsg.

Die Konstitution der Hydroxysäure, und damit auch die der Bromsäure, wird bewiesen durch Oxydation der ersteren mittels Chromtrioxyd in Eg.-Lsg. zu *n*-Nonandicarbonsäure,  $C_{11}H_{20}O_4 = COOH \cdot [CH_2]_9 \cdot COOH$ . Diese gleicht in Aussehen und Eigenschaften den übrigen höheren Gliedern der Reihe der normalen zweibasischen SS. und bildet Blättchen aus W. vom F. 110°, l. in A. u. Ä., swl. in Lg. Die Lsg. des Na-Salzes wird durch Calcium-, Zink-, Silber- u. Quecksilbersalze gefällt. Das Ca-Salz ist gleich l. in h. u. k. W. Bariumsalze geben eine Fällung nur beim Erhitzen, ebenso Mg-Salze in konz. Lsgg.

BRUNNER's Bromundecylsäure vom F. 35° ist ll. in organischen Lösungsmitteln, unl. in W. Sie ist sehr unbeständig u. verliert leicht HBr unter B. von Undecylensäure. Da die  $\omega$ -Bromundecylsäure bekannt ist, und eine andere Möglichkeit nicht vorliegt, muß sie die Konstitution  $CH_3 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_9 \cdot COOH$  besitzen.

KOMPPA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 897; C. 1901. I. 1089) erhielt aus dem durch HBr-Addition an Undecylensäureäthylester dargestellten Ester mittels einer Malonestersynthese eine Undekandicarbonsäure vom F. 82°, während KRAFFT und SELDIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3571; C. 1901. I. 299) auf demselben Wege eine S. vom F. 113—114° gewannen. Um nachzuweisen, welche die normale S. ist, stellten Vff. *n*-Brassylsäure aus reiner  $\omega$ -Bromundecylsäure dar. Sie fanden sie vom F. 112 bis 113° und in allen Eigenschaften mit der Brassylsäure aus Erukasäure identisch, welche daher die normale Struktur haben muß. KOMPPA hat daher im wesentlichen die Bromundecylsäure vom F. 35° in der Hand gehabt u. nicht die normale, sondern eine isomere Undekandicarbonsäure erhalten. Die Löslichkeit der Brassylsäure fanden Vff. im Gegensatz zu FILETI und PONZIO zu 0,004 Tln. in 100 Tln. W. von 24°. (J. Chem. Soc. London 79. 1191—97. 3/10. Dundee. University College.) FAHRENH.

James Walker und John S. Lumsden, *n*-Dekandicarbonsäure. Vff. haben *n*-Dekandicarbonsäure sowohl aus  $\omega$ -Bromundecylsäure (s. vorst. Referat) als auch elektrosynthetisch aus *n*-Pimelinsäure dargestellt u. mit der von NÖRDLINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2357; C. 90. II. 427) und von KOMPPA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 895; C. 99. II. 1016; 1901. I. 1089) erhaltenen S. verglichen.

Die *n*-Pimelinsäure wurde durch Reduktion von Salicylsäure mit Na in amyloalkoh. Lsg. dargestellt und in das Äthylesterkaliumsalz übergeführt. *Pimelinsäuremonoäthylester*,  $COOH \cdot [CH_2]_6 \cdot COOC_2H_5$ , ist ein farbloses Öl, welches bei 0° nicht fest wird; es ist wl. in W., leicht mischbar mit organischen Lösungsmitteln. Ca-Salz ist im Gegensatz zu Calcimpimelat ll. in W. Bei der Elektrolyse des K-Salzes entstehen in normaler Weise *n*-Pentencarbonsäureäthylester,  $COOC_2H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH_2$ , und *n*-Dekandicarbonsäureester,  $COOC_2H_5 \cdot [CH_2]_{10} \cdot COOC_2H_5$ . Die aus letzterem erhaltene S. erwies sich als völlig identisch mit der aus  $\omega$ -Bromundecylsäure durch Überführung in Cyanundecylsäure dargestellten Dekandicarbonsäure. Es ist dies ein neuer Beweis für die Struktur der Undecylensäure und der  $\omega$ -Bromundecylsäure.

Für die Löslichkeit der Dekandicarbonsäure fanden Vff. folgende Werte: 100 Teile W. lösen bei:

23° . . . . .	0,003 Teile		84° . . . . .	0,120 Teile
28° . . . . .	0,005 „		98° . . . . .	0,306 „
54° . . . . .	0,027 „		100° . . . . .	0,368 „

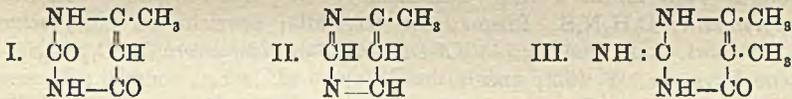
NÖRDLINGER und KOMPPA geben die Löslichkeit bei 23° als größer, bei 100° als weit geringer an.

Die Angabe NÖRDLINGER's, daß das Ca-Salz der Dekandicarbonsäure in h. W. schwerer l. sei, als in k., konnten Vff. nicht bestätigen. In der verd. Lsg. des Na-Salzes giebt Merkurinitrat, entgegen der Feststellung NÖRDLINGER's, eine starke Fällung. Magnesiumnitrat bringt nur in konz. Lsgg. eine Fällung hervor, Stron-

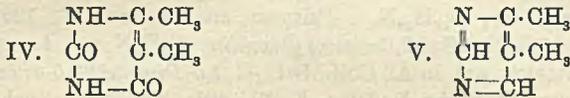
tiumnitrat in verd. Lsg. nur beim Erhitzen. Die übrigen Eigenschaften der von den Vf. erhaltenen S. stimmen mit den Angaben KOMPPA's und NÖRDLINGER's überein, so dafs diese Autoren jedenfalls n-Dekandicarbonsäure in Händen gehabt haben. (J. Chem. Soc. London 79. 1197—1204. 3/10. Dundee. University College.) FAHRENH.

L. J. Simon, *Einwirkung von Urethan auf Brenztraubensäure*. Die Brenztraubensäure verbindet sich direkt ohne Anwendung eines Kondensationsmittels mit 2 Mol. Urethan unter B. der *Diurethanbrenztraubensäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , weifse Krystalle, F. 138—139°, ll. in A., w. Chlf. u. Aceton, wl. in k. W., beim Erhitzen mit Wasser findet Spaltung in die Komponenten statt. — K-Salz,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_7\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ , rhombische Tafeln, ll. in W. u. A., giebt in wss. Lsg. beim Behandeln mit Pb-Salzen, Ba-Salzen, Zn-Salzen keinen Nd., wohl aber mit Merkurinitrat u. Ferrisalzen. Ag-Salz,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_7\text{Ag}$ , l. in W., kann aber aus konz. wss. Lsgg. ausgefällt werden. — *Diurethanbrenztraubensäureäthylester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , kann durch Esterifizieren der S. oder durch Kondensation von Urethan mit Brenztraubensäureäthylester in Ggw. von HCl dargestellt werden, weifse Nadeln, F. 109°, l. in sd. W., A., Eg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 535—38. [7/10.\*].) HESSE.

Julius Schlenker, *Über 4,5-Dimethylpyrimidin*. Das aus Harnstoff und Acetessigester entstehende Methylurazil (I.) ist von GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1525; C. 99. II. 108) in 4-Methylpyrimidin (II.) übergeführt worden. Der Vf. stellte nach den Angaben von BEHREND u. JÄGER (LIEBIG's Ann. 262. 365) aus Guanidin und Methylacetessigester das Imidodimethylurazil (III.) dar, führte



dieses durch Spaltung mit Salzsäure in Dimethylurazil (IV.) über und erhielt aus diesem durch folgeweise Behandlung mit  $\text{POCl}_3$  und Reduktion 4,5-Dimethylpyrimidin (V.).

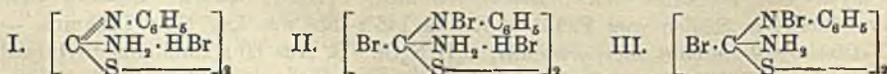


*4,5-Dimethylurazil*, *4,5-Dimethyl-2,6-dioxyypyrimidin*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ . B. Bei 36-stündigem Erhitzen von 10 g Imidodimethylurazil mit 40 ccm rauchender Salzsäure auf 150°. Zugespitze Stäbchen aus W.; F. 290°; unzers. destillierbar; l. in W., A., Aceton, swl. in Ä., Bzl., Chlf. Löst sich sowohl in Kalilauge, wie in Salzsäure. — *4,5-Dimethyl-2,6-dichlorpyrimidin*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2$ . B. Beim Erhitzen von 30 g Dimethylurazil mit 60 ccm  $\text{POCl}_3$  bis zum Eintritt der Lsg. F. 70—71°. Kp. 249—250°; flüchtig mit Wasserdämpfen; ll. in organ. Mitteln; löst sich in konz. Salzsäure. — *4,5-Dimethylpyrimidin*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ . B. Durch Reduktion des Dichlorderivats mit Zinkstaub u. W. Nadeln; F. 3°; Kp. 176,5—177° (F. i. D.); riecht chinolinartig, mischbar mit W. Liefert mit Platinchlorid die Verb.  $2\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2 + \text{PtCl}_4$  (F. 242—243°), mit Goldchlorid die Verb.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2 + \text{AuCl}_3$  (F. 120°), und mit  $\text{HgCl}_2$  die Verb.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2 + 2\text{HgCl}_2$  (F. 207°). Die Oxydation mit Permanganat führt zur B. von *5-Methylpyrimidin-4-carbonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  (Nadeln aus W., F. 190°), welche beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  abspaltet und *5-Methylpyrimidin*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ , liefert. Letztere Base krystallisiert in Säulen vom F. 15° u. Kp. ca. 145°; ihre wss. Lsg. bläut Lackmus. — *4,5-Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{Cl}$ . B. Aus 60 g Imidodimethylurazil und 100 ccm  $\text{POCl}_3$  beim Erhitzen. Zugespitze Stäbchen; F. 215—216°; unzers.

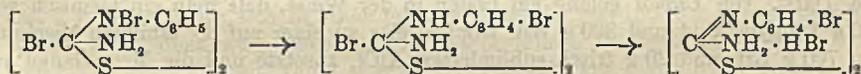
destillierbar; l. in viel h. W. Das Pikrat schm. bei 198°, das Pt-Salz bei 250°, das Au-Salz bei 160°. Beim Erhitzen mit alkoh. KSH-Lsg. entsteht 4,5-Dimethyl-2-amido-6-thiopyrimidin, (Prismen, F. 255—270°, l. in A, Aceton, h. W.), beim Erhitzen mit Anilin 4,5-Dimethyl-2-amido-6-anilidopyrimidin, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (Pyramiden, F. 202—203°, l. in h. W., wl. in Ä., unl. in Lg.), beim Kochen mit Zinkstaub u. W. 4,5-Dimethyl-2-amidopyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Letztere Base bildet Nadeln, F. 214—215°; beim Erhitzen verflüchtigt sie sich; die wss. Lsg. bläut Lackmus nicht; das Pt-Salz, (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, schm. bei 227°; mit Goldchlorid entsteht ein gelbes Salz, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·HAuCl<sub>4</sub> (F. 112°), und eine rote Verb., C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> + AuCl<sub>3</sub> (F. 142°); das Pikrat, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, schm. bei 250°. — 4,5-Dimethyl-6-amido-2-chlorpyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl. B. Aus Dimethyldichlorpyrimidin und alkoh. NH<sub>3</sub> bei 100°. Schief abgeschnittene Säulen. F. 182—183°. Unzers. destillierbar; l. in Chlf., h. W., A., Ä., wl. in Bzl. und Lg. — 4,5-Dimethyl-6-amido-2-thiopyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S. B. Aus der vorigen Verb. und alkoh. KSH bei 150°. Nadeln und Stäbchen. Zers. sich über 300° nach vorherigem Sintern; wl. in Bzl., Lg., Chlf., A., sonst ll. — 4,5-Dimethyl-6-amido-2-anilidopyrimidin, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>. Stäbchen und Tafeln. F. 166°; unzers. destillierbar. Ll. in h. W.; die Lsg. bläut Lackmus; unl. in Lg.; sonst ll. — 4,5-Dimethyl-6-amidopyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. B. Durch Reduktion seines 2-Chlorderivats (F. 182°) mit Zinkstaub + W. Derbe Stäbe; F. 230°; unzers. destillierbar; die wss. Lsg. bläut Lackmus; wl. in Ä.; unl. in Lg. — 4,5-Dimethyl-6-oxypyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>. B. Durch Reduktion von 4,5-Dimethyl-2,6-dichlorpyrimidin mit HJ + P. Rhombische Tafeln. F. 204°; unzers. destillierbar; ll. — C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>·HJ. Prismen; ll. in W. und A., sonst wl. — 4,5-Dimethyl-6-chlorpyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl. B. Aus dem Jodhydrat der vorigen Verb. mittels POCl<sub>3</sub>. Stäbchen. F. 51°; Kp. 203°; ll. — 4,5-Dimethyl-6-thiopyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S. Prismatische Krystalle; erweicht bei 200°, schm. von 240—265°; swl. in Ä. und Lg. — 4,5-Dimethyl-6-anilidopyrimidin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Prismatische Krystalle. F. 152°; unzers. destillierbar; wl. in Lg., sonst ll.; die wss. Lsg. bläut Lackmus. — 4,5-Dimethyl-2,6-diamidopyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. B. Durch Erhitzen von 4,5-Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin mit alkoh. NH<sub>3</sub> auf 150°. Prismen oder langgestreckte Rhomben. F. 192°; unzers. destillierbar; wl. in Lg. u. Ä., sonst ll.; die wss. Lsg. bläut Lackmus. — (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>·HCl)<sub>2</sub>·PtCl<sub>4</sub>. F. 250°. — 4,5-Dimethyl-2,6-dianilidopyrimidin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Prismen aus Aceton; F. 133—134°; unzers. destillierbar. — 4,5-Dimethyl-2,6-dithiopyrimidin, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Langgestreckte Stäbchen; ll. in A., Aceton, unl. in Ä., Chlf., Bzl. — 4,5-Dimethyl-2,6-dimethoxyypyrimidin, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Spitzrhombische Nadeln; F. 39—40°; Kp. 229°; flüchtig mit Wasserdampf; ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2812—29. 28/9. [10/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.)

PRAGER.

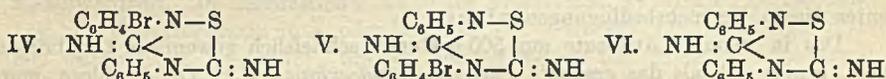
A. Hegershoff, *Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoffe*. Setzt man Thioharnstoffe in wss.-alkoh. oder Eg.-Lsg. der Einw. von Halogenen aus, so entstehen primär Additionsprodd., welche jedoch von dem Verdünnungsmittel unter Mitwirkung weiterer Brommengen in bromsubstituierte Harnstoffderivate übergeführt werden. Läßt man die Rk. dagegen in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Chlf., vor sich gehen, so bilden sich gelb bis rot gefärbte, krystallinische Bromthioharnstoffabkömmlinge, die bei der nachträglichen Behandlung mit A. oder W. in Substanzen übergehen, welche verschieden sind von den Prodd. der Einw. des Halogens auf die alkoh. Lsgg. der Thioharnstoffe. — Fügt man zu einer Chlf.-Lsg. des Phenylthioharnstoffs, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CS·NH<sub>2</sub>, bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N : C(SH)·NH<sub>2</sub>, Brom, so erfolgt zunächst Oxydation unter B. des Bromhydrats des zugehörigen Disulfids (I.); letzteres addiert dann Brom, und



das entstehende Salz (II.) wandelt sich unter Abspaltung von HBr in das *Tetrabromid des Carbaminophenyliminodisulfids* (*Bromcarbaminophenylbromaminodisulfid*; III.) um, welches auch bei der Bromierung des bromwasserstoffsäuren Carbaminophenyliminodisulfids gewonnen wurde. — Die in nahezu quantitativer Ausbeute entstandene, gelbrote Verb. III. schm. bei etwa 208° unter Zers. und verändert sich beim Liegen an der Luft unter allmählicher Abgabe von Brom. — Durch Eintragen in wss. schweflige S. wird sie zu *Carbaminophenyliminodisulfid*,  $C_6H_5 \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot S \cdot C(NH_2) : N \cdot C_6H_5$ , reduziert; perlmutterglänzende Blättchen aus viel W.; F. 128°; in SS. unter Salzbildung ll. — Chlorhydrat,  $C_{14}H_{14}N_4S_2 \cdot 2HCl$ . Kurze Stäbchen; F. 236°; ll. in W., A. — Pt-Salz,  $C_{14}H_{14}N_4S_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Goldgelbe Tafeln aus W. — Das Bromcarbaminophenylbromaminodisulfid l. sich in W. zu einer farblosen Fl., die beim Verdampfen ein Gemisch zweier Salze hinterläßt, deren zugehörige Basen durch ihre verschiedene Löslichkeit in h. W. getrennt werden können. Die in h. W. l. Base erwies sich als Carbaminophenyliminodisulfid, während die in h. W. fast unl. Base das *Carbaminobromphenyliminodisulfid*,  $C_6H_4Br \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot S \cdot C(NH_2) : N \cdot C_6H_4Br$ , war. Verfilzte Nadeln aus verd. A.; F. 209–211°; unl. in Lg. — Bromhydrat,  $C_{14}H_{12}N_4Br_2S_2 \cdot 2HBr$ . Nadeln aus A. + Ä.; F. 261–263°. — Die B. dieser Verb. ist durch eine Wanderung des Bromatoms vom Stickstoff in den Benzolkern (vgl. die analogen Beobachtungen von CHATTAWAY und ORTON bei den Stickstoffbromiden acetylierter primärer Arylamine) u. intramolekulare Verschiebung von HBr zu erklären:



Löst man 5 g Phenylthioharnstoff in etwa 100 g A. und trägt allmählich 20 g Brom ein, so trübt sich die Fl. intermediär durch Abscheidung von Schwefel und hinterläßt beim Eindampfen das Bromhydrat des *Bromdiphenyldiaminotetrahydromiazthiols* (IV. oder V.), krystallin. M. aus W.; F. 242–244°. — Die freie Base schm. bei 172°; wl. in h. W., leichter l. in h. Bzl., A.; fast unl. in Lg.; sie entsteht auch, wenn man den zugehörigen, bromfreien Körper (VI.), welchen HECTOR bei der Einw. von  $H_2O_2$



auf Phenylthioharnstoff erhielt, in alkoh. Lsg. bromiert. — Da beim Bromieren des Carbaminophenyliminodisulfids in A. nicht das Miazinderivat, sondern das Bromhydrat des Bromcarbaminophenylbromaminodisulfids gebildet wird, eine Abspaltung, bezw. Oxydation des Schwefels unter diesen Bedingungen demnach nicht eintritt, so kann das Carbaminophenyliminodisulfid auch nicht das Zwischenprod. der Einw. von Brom auf Phenylthioharnstoff in alkoh. Lsg. ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3130 bis 3135. 28/9. [15/8.] Agr.-chem. Inst. der Univ. Göttingen.) STELZNER.

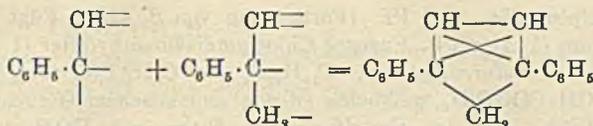
A. Hegershoff und W. Chr. König, *Brom und Acetyldiphenylthioharnstoff in Chloroformlösung*. Während aus dem Phenylthioharnstoff und Brom in Chlf.-Lsg. unter Verkettung von 2 Mol. Thioharnstoff ein Disulfid entsteht (vergl. das voranstehende Ref.), wirkt das Halogen auf den *Acetyldiphenylthioharnstoff*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_5$ , so ein, daß zunächst sich 2 Atome Brom an den Schwefel anlagern u. dann ein drittes Bromatom den Wasserstoff der Imidgruppe substituiert. Es bildet sich also eine *Verbindung*  $C_{15}H_{13}ON_2SBr_3 = C_6H_5 \cdot NBr \cdot C(SBr_2) \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_5$ ; mkr., kurze, dünne Stäbchen; F. 197° unter Zers. — Reagiert mit k. verd. Natronlauge, sowie mit wss. schwefliger S. unter B. unterbromiger S. und des *Sulfoxyds*  $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(SO) \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_5$ ; fettig glänzende, dünne,

breite Stübchen, resp. Blättchen aus A., F. 162°; unl. in W., Salzsäure, Natronlauge; wl. in Ä., Lg.; ll. in CS<sub>2</sub>, Chlf., Bzl.; löst sich mit Pb(OH)<sub>2</sub> oder HgO nicht entschweifeln; wird von konz. Schwefelsäure, alkoh. Kali oder Na-Amalgam nicht verändert und giebt selbst bei zwölfstündigem Erhitzen auf 200° mit A. + festem Kali nur Spuren von Anilin. Der hierbei zu Tage tretende Widerstand gegen die Abspaltung der Acetylgruppe erklärt sich dadurch, daß hier wegen des Fehlens eines geeigneten H-Atoms keine analoge Zers. wie beim Acetyldiphenylthioharnstoff selbst erfolgen kann, welcher, wie bekannt, durch SS. oder Alkalien leicht in Phenylsenföf und Acetanilid (bezw. Anilin + Essigsäure) gespalten wird. — Kaltes W. wirkt auf obiges Tribromprod. unter B. von HBr und einer *Verbindung* C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>BrS = Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·C(SO)·N(COCH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ein, deren Entstehung auf eine Wanderung des einen Bromatoms vom Stickstoff in den Benzolkern zu erklären ist; mkr. Nadeln aus A., F. 165°; in Chlf. und Bzl. leichter als in A. l.; wl. in Ä., Lg.; unl. in W., Natronlauge, Salzsäure; wird von alkal. Bleisg. nicht verändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3136—42. 28/9. [15/8.] Agr.-chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

**Eyvind Boedtker**, *Über die Oxydation der Homologen des Benzols*. Vf. hat zunächst versucht, durch gemäßigte Oxydation von Cumol vom Phenylmethylcarbinol zu gelangen. Das zur Darst. des Cumols dienende *n*. Propylchlorid erhielt er durch Sättigen von Propylalkohol mit gasförmiger HCl bei 0° u. darauffolgendes 6-stündiges Erhitzen der Fl. im Rohr auf 140—150° in einer Ausbeute von 85%. Die Darst. von *Cumol* gelang am besten in der Weise, daß man ein Gemisch von 100 g Propylchlorid und 300 g Bzl. tropfenweise zu einer auf 80° erhitzten Mischung von 700 g Bzl. und 20 g frisch sublimiertem AlCl<sub>3</sub> zusetzte und die M. so lange auf dieser Temperatur hielt, bis die theoretische Menge HCl von einer gewogenen Menge W. absorbiert war. Ausbeute 110—118 g. — Beim Zusammenbringen von 3 Mol. Cumol mit 2 Mol. CrO<sub>3</sub>, beide in Eg. gel., trat zunächst eine geringe Wärmeentw., beim darauffolgenden Erhitzen auf dem Wasserbade unter CO<sub>2</sub>-Entw. eine ziemlich lebhaftete Rk. ein, der größte Teil des Cumols blieb indessen unverändert, selbst wenn auf 50 g Cumol 50 g CrO<sub>3</sub> und 500 g Eg. angewendet wurden. Ein Ersatz der CrO<sub>3</sub> durch KMnO<sub>4</sub> führte zu keinem besseren Resultat. Benzoessäure entstand unter diesen Versuchsbedingungen nicht.

Das in geringer Ausbeute aus 500 g Cumol schließlicly gewonnene Oxydationsprod. erwies sich als das gesuchte *Phenylmethylcarbinol*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O. Farblose, stark lichtbrechende Fl. von stark aromatischem, an die Blüten von Prunus padus erinnerndem Geruch, Kp<sub>16</sub>. 86—88°, Kp. 215—220° unter Zers., D<sup>20</sup>. 1,0177, [n]<sub>D</sub> bei 18,5° = 1,5314, ist bei —18° noch flüssig.

Die Verss., das Bromid C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>·CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und aus diesem durch Ag<sub>2</sub>O das Carbinol in besserer Ausbeute darzustellen, verliefen insofern resultatlos, als nur o-Bromcumol und geringe Mengen eines hochsiedenden, festen KW-stoffes entstanden. Die beste Ausbeute an letzterem erzielte Vf. dadurch, daß er 2 Mol. Brom langsam zu 1 Mol. sd. Cumols zutropfen liefs, darauf durch die unter Rückfluß sd. Fl. einen langsamen Luftstrom leitete, bis die HBr-Entw. aufhörte, und sodann den Kolbeninhalt unter vermindertem Druck fraktionierte. Dieser KW-stoff besitzt die Zus. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>, sublimiert in glänzenden, geruchlosen, weißen Blättchen vom F. 211° (korr.), sd. oberhalb 300°, ist ll. in CS<sub>2</sub>, zl. in Chlf., Bzl. und Ä., wl. in Eg., unl. in A., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, addiert in CS<sub>2</sub>-Lsg. weder Brom, noch Jod, wird in sd. Eg.-Lsg. durch CrO<sub>3</sub> kaum angegriffen, enthält also keine Doppelbindung. Nach Ansicht des Vf.'s ist dieser KW-stoff aus je 1 Mol. des zunächst entstehenden Tribromids, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>·CBr(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>, und Dibromids, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>·CBr(CH<sub>2</sub>Br)(CH<sub>3</sub>), in der Weise entstanden, daß ersteres CO<sub>2</sub> und 3HBr, letzteres 2HBr verliert und sodann eine Verkettung der beiden Reste:



eintritt. Vf. faßt demnach die Verb.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$  als das Diphenylderivat eines dem Cyklopentadien isomeren KW-stoffes, des *Isocyklopentenins*, auf und legt ihr den Namen *Diphenyl-3,5-isocyklopentenin* zu.

Wird das *Toluol* unter den gleichen Bedingungen wie das Cumol durch  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{KMnO}_4$  oxydiert, d. h. in Eg.-Lsg., so entsteht als Hauptprod. *Benzylacetat* und daneben etwas Dibenzyl. Wurde die Rk. durch Erhitzen beschleunigt, so bildete sich viel Benzoesäure; eine  $\text{CO}_2$ -Entw. war nicht bemerkbar. — Aufser der CH-Gruppe vermag also auch die  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei gemäßigter Oxydation Sauerstoff anzulagern. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 843—52. 5/10. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Pierron, *Über die elektrolytische Oxydation der Nitrotoluole*. In gleicher Weise wie ELBS (Z. f. Elektrochemie 2. 532; C. 96. I. 902) das p-Nitrotoluol, hat Vf. das o- und m-Nitrotoluol der elektrolytischen Oxydation unterworfen und o-Nitrobenzylalkohol, bezw. m-Nitrobenzaldehyd neben größeren Mengen harziger Prodd. erhalten. Elektrolysiert wurde ein Gemisch von 15 g o-Nitrotoluol, 80 g Eg., 15 g 66er  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 10 g W., bezw. von 10 g m-Nitrotoluol, 60 g Eg., 15 g 66er  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 5 g W., welches sich in einer porösen Thonzelle von 150 ccm Fassungsvermögen befand, unter Benutzung einer Anode aus Platinblech 15, bezw. 13 Stunden bei  $90^\circ$  mit Hilfe eines Stroms von 1 Amp. Die Kathode aus Nickelblech befand sich in 75%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ausbeute 3 g o-Nitrobenzylalkohol, bezw. 2 g m-Nitrobenzaldehyd. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 852—54. 5/10. Lyon. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

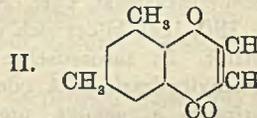
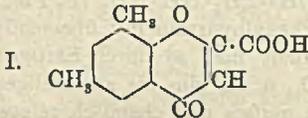
P. Freundler, *Über das Phenylcarbazinat des Phenylhydrazins*. Das Phenylhydrazinphenylcarbazinat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  (E. FISCHER, LIEBIG'S ANN. 190. 124), bildet sich stets, wenn Phenylhydrazin mit überschüssiger  $\text{CO}_2$  zusammentrifft. In theoretischer Ausbeute erhält man es durch Sättigen einer k. Lsg. von Phenylhydrazin in Ä. oder Bzl. mit  $\text{CO}_2$ , u. ein ein- bis zweimaliges Waschen mit wasserfreiem Ä. genügt, um ein absolut weißes und chemisch reines Prod. zu erzielen. Geht an der Luft bei niedriger Temperatur (unterhalb  $20^\circ$ ) rasch unter  $\text{CO}_2$ -Verlust in *Phenylhydrazinhydrat*,  $2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , über, ohne sein Aussehen zu verändern. Frisch bereitetes Carbazinat schm. unter  $\text{CO}_2$ -Entw. bei etwa  $80^\circ$ ; es zers. sich, im Rohr mit oder ohne Lösungsmittel erhitzt, in seine Komponenten, die sich beim Erkalten ohne weiteres wieder vereinigen. Eine Wasserabspaltung und B. von Diphenylcarbazid tritt beim Erhitzen des Carbazinats (mit oder ohne Ä.) im Rohr bis zu  $250^\circ$  und selbst in Ggw. von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nicht ein. In Ä. und Bzl. ist es völlig unl., seine Löslichkeit in W. übersteigt nicht 2%. — Mit Hilfe des Carbazinats kann man sehr leicht Phenylhydrazin in reinem Zustande aus wss. oder äth. Lsg. abscheiden, ferner Phenylhydrazin von anderen Basen, wie Anilin, o-Toluidin und selbst p-Bromphenylhydrazin, trennen. Durch Verwendung des Carbazinats an Stelle der freien Base gelangt man in vielen Fällen, z. B. bei der Darst. von *Acetonphenylhydraxon* (durch einfaches Übergießen des Carbazinats mit reinem Aceton), sofort zu krystallinischen reinen Prodd. — Das Carbazinat läßt sich in gut schließenden Gefäßen, auch in Ggw. von Ä., unbegrenzt lange aufbewahren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 859—62. 5/10. Paris. Lab. des Inst. f. angew. Chemie.) DÜSTERBEHN.

Siegfried Ruhemann und Ernest Wragg, *Kondensation von Phenolen mit*

*Estern der Acetylenreihe. Teil VI.* (Fortsetzung von S. 410.) Fügt man zu einer Lsg. von Natrium (1 Atom) in Eugenol Chlorfumarsäureäthylester (1 Mol.), so entsteht *Eugenoxylfumarsäureäthylester*,  $C_{18}H_{22}O_6 = C_6H_5[1](O \cdot CH_3)[3]C_6H_3 \cdot O[4] \cdot C(COOC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$ , gelbliches Öl von aromatischem Geruch,  $K_{P_{14}}$ . 231 bis  $232^\circ$ ,  $D_{21}^{21}$ , 1,1256. Bei der Verseifung des Esters mit KOH erhält man die *Eugenoxylfumarsäure*,  $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_5[1](O \cdot CH_3)[3] \cdot C_6H_3 \cdot O[4] \cdot C(COOH) : CH \cdot COOH$ , gelbliche Platten aus W., F.  $172-173^\circ$  unter Zers., sl. in A. und Ä. Die S. löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit dunkelroter Farbe. Beim Eingießen der Lsg. in W. scheidet sich ein bräunlicher, gelatinöser Körper aus, welcher nicht krystallisierte und daher nicht näher untersucht wurde.

$\beta$ -*m*-Xylenoxylzimmitsäureäthylester,  $C_{19}H_{20}O_6 = (CH_3)_2[1 : 3]C_6H_3 \cdot O[4] \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$ , bildet sich bei Einw. von Phenylpropionsäureäthylester auf eine heisse Lsg. von Na in *m*-Xylenol. Farbloses Öl vom  $K_{P_{10}}$ ,  $225-226^\circ$ ,  $D_{21}^{21}$ , 1,0946. Durch Verseifung entsteht  $\beta$ -*m*-Xylenoxylzimmitsäure,  $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3)_2[1 : 3]C_6H_3 \cdot O[4] \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot COOH$ , farblose Prismen aus A., F.  $121-122^\circ$  unter Gasentw. Ag-Salz,  $C_{17}H_{15}O_3Ag$ , weiße Fällung, verändert sich nicht am Licht. Die S. wird durch konz.  $H_2SO_4$  völlig zers. Beim Erhitzen verliert sie  $CO_2$  unter B. von  $\beta$ -*m*-Xylenoxystyrol,  $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_2[1 : 3]C_6H_3 \cdot O[4] \cdot C(C_6H_5) : CH_2$ , farblos, aromatisch riechendes Öl,  $K_{P_{15}}$ ,  $178^\circ$ ,  $D_{21}^{21}$ , 1,0353.

Fügt man Chlorfumarsäureäthylester (1 Mol.) zu einer h. Lsg. von Na (1 Atom) in einem Überschuss von *m*-Xylenol, so entsteht *m*-Xylenoxylfumarsäureäthylester,  $C_{16}H_{20}O_6 = (CH_3)_2[1 : 3]C_6H_3 \cdot O[4] \cdot C(COOC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$ , gelbliches Öl,  $K_{P_{17}}$ ,  $202-203^\circ$ ,  $D_{21}^{21}$ , 1,0978, welches bei der Verseifung die entsprechende *m*-Xylenoxylfumarsäure,  $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3)_2[1 : 3]C_6H_3 \cdot O[4] \cdot C(COOH) : CH \cdot COOH$ , liefert. Gelbliche Prismen aus verd. A., F.  $210^\circ$  unter Zers., sl. in A. und Ä., wl. in h. W. Die S. löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe unter B. von 6 : 8-Dimethyl-1 : 4-benzopyron-2-carbonsäure,  $C_{12}H_{10}O_4$  (I.), farblose Prismen aus verd. A., F.  $278^\circ$  unter Zers., ll. in A., unl. in W. Beim Erhitzen tritt  $CO_2$ -Verlust ein, und es destilliert 6 : 8-Dimethyl-1 : 4-benzopyron,  $C_{11}H_{10}O_2$  (II.) als gelbliches Öl über, welches schnell



fest wird. Es bildet farblose Nadeln aus verd. A., F.  $80-81^\circ$ , l. in konz.  $H_2SO_4$  mit bläulicher Fluoreszenz.

Natriumphenolat reagiert leicht mit  $\beta$ -Chlorkrotonsäureäthylester unter B. von  $\beta$ -Phenoxykrotonsäureäthylester,  $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ , farbloses Öl von aromatischem Geruch,  $K_{P_{14}}$ ,  $147-148^\circ$ ,  $D_{21}^{21}$ , 1,0726. Die entsprechende  $\beta$ -Phenoxykrotonsäure,  $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C(O \cdot C_6H_5) : CH \cdot COOH$ , krystallisiert aus verd. A. in farblosen Nadeln vom F.  $155^\circ$ , ll. in A. und Ä., wl. in W. Ag-Salz,  $C_{10}H_9O_3Ag$ , weiße Fällung, unl. in W. Bräunt sich beim Erhitzen auf  $100^\circ$ . Beim Lösen in konz.  $H_2SO_4$  oder Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  zers. sich die S. analog den Arylthern der  $\beta$ -Hydroxylzimmitsäure nach der Gleichung:

$CH_3 \cdot C(O \cdot C_6H_5) : CH \cdot COOH + H_2O = CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + C_6H_5 \cdot OH$   
unter B. von  $CO_2$ , Aceton und Phenol. Beim Erhitzen verliert sie  $CO_2$  und liefert  $\beta$ -Phenoxypropylen,  $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C(O \cdot C_6H_5) : CH_2$ , farbloses Öl von phenylsenföhllichem Geruch,  $K_{P_{760}}$ ,  $170^\circ$ .

$\beta$ -Chlorisokrotonsäureäthylester liefert bei Einw. von Natriumphenolat genau die gleichen Prodd. wie  $\beta$ -Chlorkrotonsäureester. Man kann annehmen, daß die Addition von Natriumphenolat an Chlorkrotonsäureester begleitet ist von einer Überführung des letzteren in Chlorisokrotonsäureester. Die entstehende Verb. würde dann die

Konstitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$  haben, welche keine Benzopyronverb. liefern könnte.  
 (J. Chem. Soc. London 79. 1185—91. 3/10. Cambridge. Gonville and Cajus College.)  
 FAHRENHORST.

A. Bistrzycki u. E. Stelling, *Das Verhalten von Brom zu den ungesättigten Kondensationsprodukten aus substituierten Benzaldehyden und Benzylcyanid*. Es ist bereits eine erhebliche Zahl von Verb. bekannt, welche kein Brom addieren, obwohl sie eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten; zur Erklärung dieses Umstandes hat man teils das Vorhandensein anderer negativer Substituenten an den in Betracht kommenden C-Atomen, teils sterische Gründe herangezogen. Zu diesen Verb. gehören auch die *Stilbenderivate*, welche man aus Benzylcyanid und Benzaldehyden mittels Na-Äthylat oder alkoh. Natronlauge synthetisieren kann. Nach Unters. von FROST (LIEBIG'S ANN. 250. 157) über diese Substanzen konnte es scheinen, als ob Substituenten in der p-Stellung des Aldehydkerns die Anlagerung des Halogens verhinderten; bei der Prüfung einer größeren Zahl dieser Stilbene zeigte es sich jedoch, daß hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten überhaupt nicht erkennbar sind, u. daß das Brom teils zu Additions-, teils zu Substitutionsprodd., bezw. zu substituierten Additionsprodd. führt. — Das  $\alpha$ -Phenylpiperonylsäurenitril (s. nebenstehende Formel; aus Piperonal u. Benzylcyanid; vgl. v. WALTHER, WETZLICH, J. pr. Chem. [2] 61. 190; C. 1900. II. 909) reagiert mit Brom in Chlf. unter HBr-Entw. und B. von  $\alpha$ -Phenylbrompiperonylsäurenitril,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Br} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ ; Prismen aus Eg., F. 179°; zwl. in A.; ll. in k. Chlf., w. Bzl.; wurde auch aus Brompiperonal und Benzylcyanid in Na-Äthylatlg. erhalten. — Die Kondensation von p-Oxybenzaldehyd u. Benzylcyanid mittels Na-Äthylat führte nur einmal zu einem  $\alpha$ -Phenyl-p-oxyzimmtsäurenitril,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ , von folgenden Eigenschaften: Nadeln aus verd. A., die sich in feuchtem Zustande an der Luft langsam rötlich färben; F. 192°; ll., aufer in Lg.; die Chlf.-Lsg. entwickelt mit Brom langsam HBr. — In allen anderen Fällen, wie auch beim Schütteln der Komponenten mit wss.-alkoh. Natronlauge, wurden entweder rote Harze oder aber ein *Stereoisomeres* der eben beschriebenen Substanz erhalten: Krystalle aus verd. A., F. 190—191°; fast unl. in Chlf., Bzl.,  $\text{CS}_2$ ; wl. in k. Eg.; die Schwerlöslichkeit in geeigneten Solvenzien machte die Prüfung des Verhaltens der gel. Verb. gegen Brom unmöglich. — Acetylderivat,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ . Blättchen aus A., F. 121—122°. —  $\alpha$ -Phenyl-m-oxyzimmtsäurenitril,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}$ , aus m-Oxybenzaldehyd und Benzylcyanid; zu Aggregaten vereinigte Tafeln aus Eg. + etwas W., F. 106 bis 107°; ll. in k. A., Eg., h. Bzl.; schwerer l. in sd.  $\text{CS}_2$ . — Na-Salz, Nadeln. — Acetylderivat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . Flache Nadeln aus w. A., F. 75—76°. — Mit Brom in Chlf. reagiert das  $\alpha$ -Phenyl-m-oxyzimmtsäurenitril unter starker HBr-Entw.; bringt man das auf Porzellan getrocknete Reaktionsprod. in das Vakuum, oder krystallisiert es aus Chlf.-Lsg. um, so spaltet sich nochmals HBr ab. Die Brombestimmung deutete darauf hin, daß die so gewonnene Substanz (sehr kleine Prismen aus Chlf.-Lg.; F. 182°), die nur in geringer Menge zur Verfügung stand, die Zus.  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$  besitzt; das primäre Prod. müßte dann die HBr-reichere Verb.  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$  sein. — Salicylaldehyd, Vanillin und Cuminol ließen sich mit Benzylcyanid nicht kondensieren. —  $\alpha$ -Phenyl-m-äthoxyzimmtsäurenitril,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ , aus m-Äthoxybenzaldehyd u. Benzylcyanid in Ggw. von Na-Äthylat; aneinander gereichte Täfelchen aus A., F. 72°; sl. in h. A., k. Bzl.,  $\text{CS}_2$ . — Mit Brom in  $\text{CS}_2$  entsteht ein *Dibromderivat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ONBr}_2 = \text{C}_9\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$  oder  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ ; glänzende Blättchen oder blendend weiß, verfilzte Nadelchen aus A., F. 119°; wl. in h. A. —

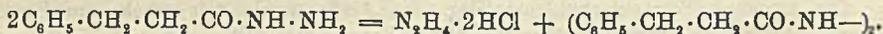
$\alpha$ -Phenyl-*o*-äthoxyzimmtsäurenitril,  $C_{17}H_{15}ON$ , aus Äthylsalicylaldehyd und Benzylcyanid; Nadeln aus verd. A., F. 82°; l., außer in W. und Lg. — Giebt mit überschüssigem Brom in  $CS_2$   $\alpha$ -Phenyl-*o*-äthoxybromzimmtsäurenitrildibromid,  $C_8H_5O \cdot C_6H_5Br \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CN$ ; Tafelchen aus A., F. 144° unter Bromabspaltung; l. in k. Chlf., h. Eg.; wl. in h. A. — Das  $\alpha$ -Phenyl-*p*-methoxyzimmtsäurenitril (FROST, l. c.) wird von Brom in Chlf. unter B. von  $\alpha$ -Phenyl-*p*-methoxydibromzimmtsäurenitril,  $CH_3O \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ , angegriffen; flache Prismen aus Chlf.-Lg., F. 186°; wl. in h. A., Ä.; zll. in h. Bzl.; spaltet bei mehrstündigem Erhitzen mit Na-Äthylatlg. auf 100° kein Brom ab. —  $\alpha$ -Phenyl-*m*-brom-*p*-methoxyzimmtsäurenitril,  $CH_3O \cdot C_6H_4Br \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ , aus *m*-Bromanisaldehyd und Benzylcyanid mittels Na-Äthylat; seidenglänzende Prismen aus A., F. 102°. —  $\alpha$ -Phenyl-*p*-methylzimmtsäurenitril,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ , aus *p*-Tolylaldehyd und Benzylcyanid in Ggw. von Na-Äthylat; wahrscheinlich rhombische Prismen mit gerader Auslöschung aus A., die sich beim Berühren mit einem Glasstab, sowie beim Schütteln in anscheinend monokline Tafeln mit schiefer Auslöschung umwandeln; beide Formen schm. bei 61°; ll. in h. A., k. Bzl.; nimmt Brom nur langsam unter B. eines noch nicht untersuchten Gemisches von Substanzen auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3081—89. 28/9. [14/8.] I. Chem. Lab. d. Univ. Freiburg [Schweiz.]) STELZNER.

G. Goldschmiedt u. H. Krczmař, Über die Kondensationsprodukte von Phenylaceton mit Benzaldehyd. GOLDSCHMIEDT u. KNÖPFER (Monatsh. f. Chemie 18. 437; 19. 461; C. 97. II. 744; 98. II. 978) haben durch Kondensation von Phenylaceton und Benzaldehyd mittels KOH ein Keton  $C_{16}H_{14}O$ , F. 71°, durch Kondensation mittels HCl ein chlorhaltiges Keton,  $C_{16}H_{16}OCl$ , erhalten, aus dem durch HCl-Abspaltung ein isomeres Keton,  $C_{16}H_{14}O$ , F. 53°, entsteht. Die vorliegenden Unters. bezwecken, die noch offene Frage zur Entscheidung zu bringen, ob durch HCl die Kondensation an der Methyl-, durch KOH an der Methylengruppe des Phenylacetons stattfindet, und demzufolge dem chlorhaltigen Keton die Formel  $C_6H_5CH_2COCH_2 \cdot CHClC_6H_5$ , dem Keton, F. 71°, die Formel  $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \diagdown CHC_6H_5 \end{matrix}$  zukommt, oder ob das Umgekehrte der Fall ist. Durch Einw. von naszierendem Wasserstoff (aus 3%ig. Natriumamalgam) auf das Keton  $C_{16}H_{16}OCl$ , wurde ein aromatisch riechendes, gelbliches, in einer Kältemischung glasig erstarrendes Öl,  $C_{16}H_{16}O$ , Kp. 311—312°, erhalten. Dasselbe giebt leicht ein Oxim,  $C_{16}H_{17}ON$ . Weiße Nadeln (aus A.), F. 134°. Bei der Einw. von naszierendem Wasserstoff auf das Keton, F. 53°, entsteht ein mit dem aus der Verb.  $C_{16}H_{16}OCl$  erhaltenen identisches Keton,  $C_{16}H_{16}O$ . Infolge dessen ist für das Keton, F. 53°, die Formel eines Tetrahydrophenyl- $\beta$ -naphthenons ausgeschlossen. Dasselbe muß vielmehr ein  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigtes Keton sein (vgl. HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 501; 29. 380) und das Keton,  $C_{16}H_{16}O$ , ist entweder 3,4-Diphenylbutanon-2,  $C_6H_5CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COCH_3$ , oder 1,4-Diphenylbutanon-2,  $C_6H_5CH_2COCH_2CH_2C_6H_5$ , je nachdem die Anlagerung des Benzaldehyds an der  $CH_3$ - oder an der  $CH_2$ -Gruppe des Phenylacetons stattgefunden hat. 1,4-Diphenylbutanon-2 ist von SPIEGEL (LIEBIG'S Ann. 219. 34) durch Erhitzen der Dihydrocorniculsäure mit Kalkhydrat und durch Destillation von phenylessigsäurem mit überschüssigem hydrozimmtsäuren Kalke erhalten worden. Vf. wiederholten den letzteren Vers. und konnten aus den Destillationsprodd. mit Hilfe der Oxime die drei zu erwartenden Ketone Dibenzylketon, Diphenylbutanon und Diphenylpentanon isolieren. 1,4-Diphenylbutanon-2 ist in der Fraktion, Kp<sub>24</sub>. 205°, enthalten. Da nach zweimaliger Vakuumdestillation aus nahezu konstant siedenden Fraktionen nur Gemische von Oximen erhalten werden konnten, glauben Vf., daß die von SPIEGEL für Diphenylbutanon angesehene Fraktion (Kp. 324—336°) hauptsächlich aus Dibenzylketon bestanden hat. Ein Oxim, F. 134°, das dem Oxime entspricht, das aus dem Reduk-

tionsprod. des Ketons  $C_{16}H_{15}OCl$ , bzw. des aus diesem entstehenden Ketons  $C_{16}H_{14}O$  erhalten wurde, konnte aus den Destillationsprodukten nicht isoliert werden, woraus Vff. schliessen, dass die Kondensation des Phenylacetons mit Benzaldehyd mittels gasförmiger HCl nicht am Methyl, sondern am Methylen erfolgt.

Durch Reduktion des Ketons  $C_{16}H_{14}O$ , F.  $71^\circ$ , mittels Natriumamalgam wurde ein Öl,  $Kp_{760}$  234—238°, erhalten, das mit salzsaurem Hydroxylamin ein Oxim, F.  $120^\circ$ , gab, das sich als identisch erwies mit dem aus dem Destillationsprodukt von hydrozimmitsaurem und phenyllessigsurem Kalk dargestellten Diphenylbutanonoxim. Das Kondensationsprod., F.  $71^\circ$ , (mittels KOH entstehend) ist demnach 1,4-Diphenyl-3-butenon-2 (Cinnamenylbenzylketon),  $C_6H_5CH_2COCH=CHC_6H_5$ , während das durch HCl entstehende Kondensationsprod.  $C_{16}H_{15}OCl$  3,4-Diphenyl-4-chlorbutanon-2,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ , u. das Keton, F.  $53^\circ$ , 3,4-Diphenylbutanon-2 (Stilbilmethylketon),  $C_6H_5CH=C(C_6H_5)COCH_3$ , ist. Aus diesen Unterss. folgt gleichfalls, dass das Keton  $C_{22}H_{18}O$ , das von GOLDSCHMIEDT u. KNÖPFER (Monatsh. f. Chemie 20. 734; C. 99. II. 865) analog durch Kondensation von Dibenzylketon und Benzaldehyd mittels HCl und Zers. des zunächst entstandenen Ketons  $C_{22}H_{18}O$  durch KOH dargestellt worden ist, nicht 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-diphenyl- $\beta$ -naphtenon, sondern 1,3,4-Triphenylbutanon-2,  $C_6H_5 \cdot CH=C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , ist. (Monatsh. f. Chemie 22. 659—69. 24/9. [23/5.\*] Lab. d. deutschen Univ. Prag.) ALEXANDER.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren*. — 4. Heinrich Jordan, *Das Hydrazid u. Azid der Phenylpropionsäure*. Phenylpropionsäureäthylester (Darst. durch 5%ige alkoh. Salzsäure; Ausbeute 90%) liefert mit Hydrazinhydrat glatt das Hydrazid  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . Dies geht durch salpetrige S. quantitativ in das Azid  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ , eine krystallinische Verb., über. Das Azid liefert mit sd. A.  $\beta$ -Phenyläthylurethan,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , mit sd. W. *s*-Diphenyläthylharnstoff,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$ ; beide werden durch Salzsäure in  $\beta$ -Phenyläthylamin gespalten. Phenylpropionsäurehydrazid reagiert als primäres Hydrazid leicht mit Aldehyden und Ketonen; durch Jod geht es in *s*-sekundäres Phenylpropionylhydrazin,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH-)_2$ , über. Diese Verb. scheidet sich auch aus der salzsauren Lsg. des Hydrazids beim Stehen ab:



Das Azid liefert mit Brom ein stechend riechendes Öl, wahrscheinlich Dibromisocyanisäurephenyläthyläther,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(Br)_2CO$ , dessen Entbromung durch Dest. nicht gelang; das Öl gab aber beim Kochen mit W.  $\beta$ -Phenyläthylamin (aus intermediär gebildetem Harnstoff).

Experimentelles. Phenylpropionsäurehydrazid,  $C_6H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . Darst. In sd. Hydrazinhydrat werden 3 Tle. Phenylpropionsäureester eingetropf und 5—6 Stdn. gekocht. Ausbeute 96—97% der Theorie. Wundervolle, 2—3 cm lange, prismatische, anisotrope Nadeln aus W., F.  $103^\circ$ . In A. sl., in k. W., Ä. und Bzl. wl., in Eg. ll. Wird durch sd. konz. SS. und Alkalien gespalten. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. in der Wärme. Destilliert bei  $305^\circ$  unter teilweiser Zers.  $C_6H_{12}ON_2 \cdot HCl$ . B. in Ä. durch HCl glänzende, langprismatische, rhombische (?) Nadeln aus A.; in W. sl. — Benzalphenylpropionylhydrazid,  $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem Hydrazid u. Benzaldehyd beim Schütteln in ws. Lsg. Glänzende, weiße, rhombenförmige Blätter aus A., F.  $132,5^\circ$ . In W. unl., in Ä., Eg., Bzl. ll. — *o*-Oxybenzalphenylpropionylhydrazid,  $C_{16}H_{15}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus den Komponenten in ws. Lsg. Feine, filzige, zu Büscheln vereinigte, grauweiße Nadelchen aus A., F.  $148,5^\circ$ . In Ä., Eg., Bzl. ll., in W. unl. — Acetessigesterphenylpropionylhydrazid,  $C_{15}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N :$

$C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus den Komponenten beim Schütteln in wss. Lsg. Feine, weiche, schneeweiße Nadelchen aus A., F. 95°. In Ä. sl., in Bzl. ll., in W. unl. — *Acetonphenylpropionylhydrazid*,  $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . B. Aus den Komponenten beim Erwärmen. Feine, weiße Nadelchen aus A., F. 93°. In Ä., Eg., Bzl. ll., in W. wl. Wird durch Kochen mit W. gespalten.

*s-Sekundäres Phenylpropionylhydrazin*,  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH-)_2$ . B. Aus Phenylpropionylhydrazid beim Stehen der salzsauren Lsg. oder durch Jod in alkoh. Lsg. unter Stickstoffentw. Glasglänzende, prismatische, anisotrope Nadeln aus A., F. 208°. In Eg. und Aceton l., in A. und Bzl. wl., in W. u. Ä. unl. — *Phenylpropionylazid*,  $C_9H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ . B. Aus dem Hydrazidchlorhydrat in k. wss., mit Ä. überschichteter Lsg. durch Natriumnitrit. Lockeres, weißes Krystallpulver aus verdunstendem Ä. Verpufft beim Erwärmen, hat einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. In A., Ä., Chlf.,  $CCl_4$  sl., in W. unl. —  $\beta$ -*Phenyläthylcarbaminsäureäthylester*,  $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus trockenem Phenylpropionylazid durch s. absol. A. unter Stickstoffentw. Blätterige, glänzende Krystalle aus Lg. bei starkem Abkühlen, F. 33,5°. In A., Ä., Bzl., Eg., Aceton sl., in h. W. wl. — *s-Diphenyläthylharnstoff*,  $C_{11}H_{15}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH-)_2CO$ . B. Aus Phenylpropionylazid durch vorsichtiges Erwärmen mit W. Grobse, perlmutterglänzende, quadratische Tafeln aus A.; anisotrop, wahrscheinlich rhombisch. In Eg., Bzl., Aceton zl., in Ä. swl., in h. W. fast unlöslich.

$\beta$ -*Phenyläthylamin*,  $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Phenyläthylcarbaminsäureester durch sd. konz. Salzsäure u. aus s-Diphenyläthylharnstoff durch Salzsäure bei 140–150°. Farbloses Öl von schwachem Amingeruch.  $Kp_{47}$ . 196°. In W., A., Ä. l. Zieht an der Luft  $CO_2$  an.  $C_8H_{11}N \cdot HCl$ , schmale, rhombische Tafeln aus A., F. 217°; in W. und A. ll.  $C_8H_{11}N \cdot HBr$ ; glänzend weiße Blättchen aus A.-Ä.; F. unscharf bei 257–259°; in W. u. A. sl., in Ä. swl.  $C_8H_{11}N \cdot HgCl_2$ . B. Aus der wss. Lsg. der Base durch  $HgCl_2$ . Feine, farblose Blättchen aus A., F. (175°) 188° unter Zers.; in W. swl., in SS. ll.  $(C_8H_{11}N)_2 \cdot CdJ_2$ . B. Aus der wss. Lsg. der Base durch  $CdJ_2$ . Farblose, dünne Blättchen aus W., F. unscharf 102–103°. In verd. SS. und Ammoniak ll.

Die trockene Tetrachlorkohlenstofflg. des Azids wurde mit trockenem Brom versetzt und unter Rückfluss gekocht; die Isolierung des Dibromisocyanäureäthers gelang nicht, es scheidet sich sofort Phenyläthylaminbromhydrat ab, und die öligen Mutterlaugen zers. sich beim Vers., durch Dest. Brom abzuspalten. Auch der Diphenyläthylharnstoff wurde beim Kochen des Öls mit W. nicht gewonnen, sondern sofort Phenyläthylamin. (J. pr. Chem. [2] 64. 297–313. 30/9. 1901. [Februar 1899.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.)  
Rassow.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren*. — 5. Ernst Boetzelen, *Das Hydrazid und Azid der Phenylessigsäure*. Die B. des Hydrazids und Azids der Phenylessigsäure und die Umsetzungen dieser Derivate verlaufen glatt u. fast quantitativ. Das Azid,  $C_8H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ , geht leicht in Benzylurethan,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , und in s-Dibenzylharnstoff,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH)_2CO$ , über, die durch Salzsäure zu Benzylamin gespalten werden. Durch Brom in Tetrachlorkohlenstoff erhält man ein Prod. ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCOBr_2$ ?), das bei der Dest. Brom abspaltet und ein stechend riechendes Öl (Benzylisocyanat,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : CO$ ?) bildet. Bei der Einw. von Brom auf das Azid in Ggw. von W. erhält man Benzylaminbromhydrat.

Experimentelles. *Phenylessigsäurehydrazid*,  $C_9H_{10}ON_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus Phenylessigsäureester und sd. Hydrazinhydrat. Ausbeute fast quantitativ. Prächtig ausgebildete Nadeln von prismatischem Habitus aus W.; anisotrop und optisch zweiaxig; lange, dünne Nadeln aus A. F. 116°. In w. A., Bzl. u. W.

ll., in h. Ä. zl. Wird durch sd. konzentrierte SS. u. Alkalien gespalten. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. in der Wärme.  $C_8H_{10}ON_2 \cdot HCl$ ; B. in A. durch Chlorwasserstoff; kleine, seidenglänzende, anisotrope Nadeln von tafelförmigem Habitus aus A. F.  $215^\circ$  unter Zers.; in k. W. ll., in Ä. unl. — *Formalphenylessigsäurehydraxid*,  $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH_2$ . B. Aus dem Hydrazid und wss. Formaldehyd. Krystallinische M. F. ca.  $64^\circ$ . In k. A., Bzl. und h. W. ll., in Ä. wl. Zers. beim Kochen mit A. oder W. — *Benzalphenylessigsäurehydraxid*,  $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Moosartig angeordnete, speerförmige, anisotrope Prismen aus A. F.  $154^\circ$ . In h. A., Eg., Bzl. ll., in h. Ä. wl., in W. unl. — *o-Oxybenzalphenylessigsäurehydraxid*,  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Farblose, breite, an den Enden zugespitzte, anisotrope Prismen aus A. F.  $188^\circ$ . In Chlf. und sd. A. sl., in Bzl. und sd. Ä. wl., in W. unl. — *Acetessigesterphenylessigsäurehydraxid*,  $C_{14}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ . Haarförmige, schwach anisotrope Nadeln aus verd. A. F.  $105^\circ$ . In A., Chlf. und h. W. ll., in sd. Ä. und Lg. wl.

*s-Sekundäres Phenylelessigsäurehydraxin*,  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH -)_2$ . B. Aus Phenylelessigsäurehydrazid in w. A. durch Jod. Seidenglänzende, anisotrope Blättchen von tafelförmigem Habitus oder gestreckte Prismen mit schiefen Endflächen aus A. F.  $231^\circ$ . In k. Bzl. und h. Eg. ll., in sd. A. wl., in Ä. und W. unl. — *Phenylelessigsäureazid*,  $C_8H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ . B. Aus der mit Ä. überschichteten Lsg. des salzsauren Phenylelessigsäurehydrazins durch Natriumnitrit in der Kälte. Klares, wasserhelles, leicht bewegliches, äußerst stechend riechendes Öl. Verpufft beim Erhitzen. — *Benzylcarbaminsäureäthylester*,  $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . B. Aus Phenylelessigsäureazid beim Kochen mit absol. A. in großer, atlasglänzende, anisotrope Blätter aus Lg. F.  $46^\circ$ . In A., Chlf., Bzl. sl., in k. W. swl. — *s-Dibenzylharnstoff*,  $C_{15}H_{16}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$ . B. Aus Phenylelessigsäureazid beim vorsichtigen Erwärmen mit W. Feine, seidenglänzende, rosettenartig gruppierte, anisotrope Nadeln mit zugespitzten Enden, aus A. F.  $167^\circ$ . In Eg. und h. A. ll., in h. W. swl., in Ä. unl. — Das Urethan liefert mit Salzsäure beim Kochen, der Harnstoff beim Erhitzen auf  $135^\circ$ , *Benzylamin* in guter Ausbeute. Kp. der Base  $183-186^\circ$ ;  $Kp_{12}$ .  $90^\circ$ . — Phenylelessigsäureazid liefert in feuchtem Tetrachlorkohlenstoff mit Brom behandelte Krystalle von Benzylaminbromhydrat, F.  $217^\circ$ . Bei Ausschluss von W. erhält man eine sirupöse M., die beim Kochen mit W. Brom abspaltet und ein krystallinisches Prod. vom F.  $121^\circ$  giebt (kein Dibenzylharnstoff!). (J. pr. Chem. [2] 64. 314—23. 30/9. 1901. [Juli 1898.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.)

RASSOW.

Th. Curtius, *Hydraxide und Azide organischer Säuren*. 6. Hans Foerster, *Das Hydraxid der m-Chlorbenzoesäure*. Der Eintritt von Chlor in den Kern der Benzoësäure übt auf die B. des Hydrazids und dessen Rkk. keinen Einfluss aus. *m-Chlorbenzoesäure* reagiert so glatt wie Benzoësäure. Das *Hydraxid* reagiert mit Aldehyden und Ketonen als primäres Hydrazid; mit salpetriger S. giebt es das *Azid*, welches alle typischen Rkk. zeigt. *s-Sekundäres m-Chlorbenzoxylhydraxin*,  $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$ , wird aus *m-Chlorbenzhydrazid* durch alkoh. Jodlsg. oder besser durch *m-Chlorbenzoesäureester* im Rohr gewonnen.

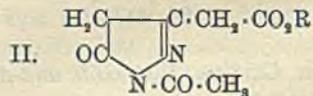
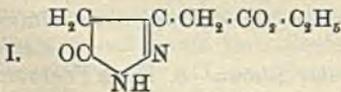
Experimentelles. *m-Chlorbenzhydraxid*,  $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C^O \cdot NH \cdot NH_2$ . Darst. In sd. Hydrazinhydrat (17,5 g) werden 50 g *m-Chlorbenzoesäureäthylester* (gewonnen durch 5%<sub>ig</sub> alkoh. Salzsäure mit 90%<sub>ig</sub> Ausbeute) einfließen gelassen. Ausbeute 97%<sub>ig</sub>. Prächtige, lange Nadeln aus W. oder A., kleine, asbestglänzende Nadelchen aus Bzl. F.  $158^\circ$ . In h. W. und A. ll., in Ä. und Lg. unl., in Eg. ll. Ist in k. verd. Schwefelsäure unverändert l., wird durch sd. Säuren oder Alkalien gespalten. Reduziert k. ammoniakalische Silberlsg. und h. FEHLING'sche Lsg.  $C_7H_7SN_2Cl \cdot HCl$ . B. Durch Chlorwasserstoff oder rauchende Salzsäure aus

der alkoh. Lsg. des Hydrazids gefällt. Kleine, schillernde Blättchen aus verd. Salzsäure. F. gegen 250°. In W. sl., in Ä., Bzl. unl. — *Benzal-m-chlorbenzhydrazid*,  $C_{14}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd beim Schütteln mit W. und etwas Eg. Weiße, moosartige Krystalle, aus A. F. 118°. In Ä., Eg., Bzl. ll., in W. unl. — *m-Nitrobenzal-m-chlorbenzhydrazid*,  $C_{14}H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Darst. wie bei der Benzalverb. Weiße, kleine Krystalle aus Alkohol. — *Cinnamyliden-m-chlorbenzhydrazid*,  $C_{16}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Zimmtaldehyd und m-Chlorbenzhydrazid in W. Gelbe, schöne Nadeln aus A. In Bzl., Ä., h. A. ll., in W. unl. — *Aceton-m-chlorbenzhydrazid*,  $C_{10}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . B. Aus den Komponenten auf dem Wasserbade. Kleine, prächtige Nadeln aus Aceton. F. 97°. Wird beim Kochen mit A. und W. gespalten.

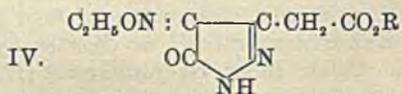
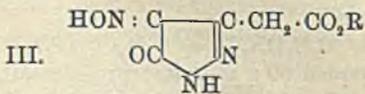
*s-Sekundäres m-Chlorbenzylhydrazin*,  $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = (Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH -)_2$ . B. Aus m-Chlorbenzhydrazid durch Jod in sd. A. Darst. Aus m-Chlorbenzhydrazid (3 g) und m-Chlorbenzoesäureäthylester (3,5 g) im Rohr bei 150–160°. Ausbeute 75%. Warzenförmige Aggregate aus Eg. F. 264°. In W., Ä., Lg., Chlf. unl., in h. A. und Eg. wl., in Aceton löslich. Ist in alkoh. Kali und h. wss. Alkalien unverändert l. Wird von sd. SS. gespalten. — *m-Chlorbenzaxid*,  $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot N_2$ . B. Salzsäures m-Chlorbenzhydrazid in wss. Lsg. und mit Ä. überschichtet, wird mit Natriumnitrit unter Schütteln versetzt und die Ä.-Lsg. nach dem Trocknen verdunstet. Ausbeute fast quantitativ. Farbloses, stechend riechendes Öl. Verpufft beim Überhitzen. In A., Ä. und Aceton ll., in W. unl. — *m-Chlorphenylcarbaminsäureäthylester*,  $C_8H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . B. Aus m-Chlorbenzazid durch sd. absol. S. Schweres, dickes Öl. Liefert mit Salzsäure bei 120° m-Chloranilin. — *m-Dichlorodiphenylharnstoff*,  $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 = (Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH -)_2CO$ . B. Aus m-Chlorbenzazid durch sd. W. Krystalle aus A. In W. unl. Liefert mit Chlorwasserstoff bei 180° *m-Chloranilin*. Die freie Base zeigte den Kp. 230°. (J. pr. Chem. [2] 64. 324–33. 30/9. Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.)

RASSOW.

Th. Curtius, *Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppierung*. — 7. August Kufferath, *Über Pyrazolon-3-essigsäure*. Acetondicarbonsäureester giebt mit Phenylhydrazin 1-Phenylpyrazolon-3-essigester (s. v. PECHMANN, LIEBIG'S ANN. 261. 170; C. 91. I. 528); analog erhält man mit Hydrazinhydrat *Pyrazolon-3-essigsäureester* (I.); das intermediär entstehende Hydrazon liefs sich nicht isolieren. Das

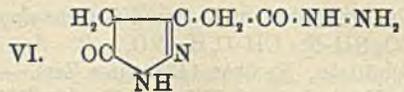
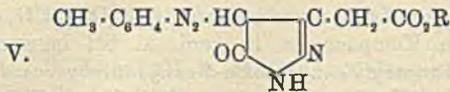


Pyrazolon giebt mit Essigsäureanhydrid *1-Acetylpyrazolon-3-essigsäureester* (II.), mit salpetriger S. bildet sich *4-Isonitrosopyrazolon-3-essigsäureester* (III.), der durch sein zersetzliches Silbersalz in *Pyrazolon-3-essigsäureester-4-isonitrosoäther* (IV.) übergeführt wurde. Pyrazolonessigsäureester liefert mit *p-Diazotoluolsulfat* *Pyrazolon-3-essigester-4-axotoluol* (V.) einen wohlcharakterisierten, in Alkalien l. Farbstoff. Pyra-

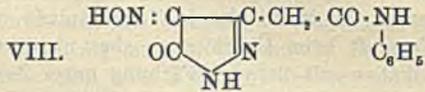
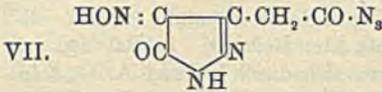


zolonessigester läfst sich weder verseifen, noch durch Oxydation abbauen, noch durch Benzaldehyd in eine Benzylidenverb. überführen. Dagegen liefert er mit Hydrazinhydrat *Pyrazolon-3-essigsäurehydrazid* (VI.). Dieses Hydrazid giebt mit Ketonen oder aliphatischen Aldehyden keine fafsaren Prodd., dagegen mit aromatischen Aldehyden die normalen Prodd.; diese Substanzen zeigen einen hohen Zersetzungs-

punkt und sind bis auf die gelbe Zimmtaldehydverb. farblos. Durch salpetrige Säure entsteht aus dem Hydrazid das 4-Isonitrosopyrazolon-3-essigsäureazid (VII.),



eine Substanz, die zu unbeständig ist, als daß man die gewöhnlichen Derivate (Urethan, Harnstoff, Amin) daraus erhalten könnte, wohl aber bekommt man mit Anilin



4-Isonitrosopyrazolon-3-acetanilid (VIII.). Die LIEBERMANN'sche Rk. zeigen weder Isonitrosopyrazolonessigsäureester, noch das Azid.

Experimentelles. *Pyrazolon-3-essigsäureäthylester*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{I}$ . Darst. Aus Hydrazinhydrat (50 g) durch Eintropfen in k. Acetondicarbonsäureester (200 g) bei längerem Stehen. Schön perlmutterglänzende Blättchen aus w. W., F. 189–190°. In Eg. und Aceton all., in A. ll., in W., Chlf., Bzl. mäfsig l., in Ä. wl., in Lg. unl. Liefert bei den Verss., ihn mit verd. SS. oder Alkalien, mit alkoh. Natriumäthylat oder Barytwasser zu verseifen, nur braune Schmierer. Hat fieberwidrige Wirkungen. — *1-Acetylpyrazolon-3-essigsäureäthylester*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{II}$ . B. Aus dem Pyrazolon durch w. Essigsäureanhydrid. Farbloses, mikrokristallinisches Pulver aus verd. A., F. 116–117°. In W., A., Chlf., Bzl. ll., in Ä. wl., in Lg. unl. — *4-Isonitrosopyrazolon-3-essigsäureäthylester*,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3 = \text{III}$ . B. Wird aus der k. wss. Lsg. des Pyrazolonessigesters durch gasförmige salpetrige S. gefällt. Goldgelbe, hellglänzende Blättchen aus W., F. 114–115,5°. In W., A., Aceton ll., in Bzl., Chlf. l., in Ä. wl. Wird durch Zinkstaub und Essigsäure entfärbt; das Reduktionsprod. ist aber sehr leicht oxydierbar.  $\text{Ag} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3$ ; fällt aus der wss. Lsg. der Isonitrosoverb. durch  $\text{AgNO}_3$ ; ziegelroter Nd.; in Eg. zl., in k. W. swl.; verpufft beim Erhitzen. —

*Athoximpyrazolon-3-essigsäureäthylester*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{IV}$ . B. Aus dem Silbersalz durch Kochen mit Jodäthyl. Ausbeute 36% der Theorie. Kleine, gelbe Täfelchen aus einem Gemisch von A., Lg. und Toluol, F. 116–117°. In Ä., A., Chlf., Bzl. ll., in W. swl., in Lg. unl. — *Pyrazolon-3-essigsäureäthylester-4-axo-p-toluol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{V}$ . B. Aus der k. konz. wss. Lsg. des Pyrazolonesters durch p-Toluoldiazoniumsulfatlg. und Ammoniak. Ausbeute 82% der Theorie. Dunkelgelbe, asbestähnliche Nadelchen, F. 172–173°. In A., Eg., Chlf., Bzl., konz. Schwefelsäure und konz. Natronlauge mit gelber Farbe ll., in Ä. mäfsig l., in k. W. wl. Färbt Wolle goldig. Giebt ein hellrotes Silbersalz, in A. mäfsig l., zers. bei 180–200°.

*Pyrazolon-3-essigsäurehydrazid*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 = \text{VI}$ . B. Aus mit Ä. (5 Tln.) verestertem Acetondicarbonsäureester (100 Tle.) beim Zufliessenlassen von Hydrazinhydrat (52 Tle.) unter lebhafter Wärmeentw.; Reinigung durch Ausschütteln des Rohprod. mit einem Gemisch von Toluol, Bzl., Chlf. und etwas Aceton. Mikrokristallinische Kügelchen, F. 180° unter Zers. In Eg. ll., in W. zl., in A. wl., in Aceton, Toluol, Bzl., Chlf., Lg. unl. Reduziert ammoniakal. Silberlg. und FELLING'sche Lsg. beim Erwärmen. Zers. sich beim Kochen mit W. und beim Aufbewahren. Verschlammert beim Versetzen mit Jodlg.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ ; beständiges, farbloses Krystallpulver aus konz. wss. Lsg. durch Chlorwasserstoff; F. 104–105°. — *Benzalpyrazolon-3-essigsäurehydrazid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus den Komponenten beim Schütteln in verd. essigsaurer Lsg., Waschen des abgeschiedenen Pulvers mit Ä. und Chlf. Ausbeute 85% der Theorie. Mikrokristallinisches, weisses Pulver, F. über 140° unter Zers. Zersetzt sich beim Kochen mit Bzl. u. A. — *o-Oxybenzalpyrazolon-3-essigsäurehydrazid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$

$\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ . B. Aus den Komponenten beim Schütteln der wss. Lsg. Farbloses, mikrokristallinisches Pulver, F. über  $200^\circ$  unter Zers. Verhärzt beim Umkristallisieren. — *m-Nitrobenzalpyrazolon-3-essigsäurehydrazid*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ . B. Aus den Komponenten in verd. A. bei langem Schütteln, F. über  $145^\circ$  unter Zers. — *Cinnamylidenpyrazolon-3-essigsäurehydrazid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver, F. über  $145^\circ$  unter Zers.

*4-Isonitrosopyrazolon-3-essigsäureazid*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_6 = \text{VII}$ . B. Aus dem salzsauren Hydrazid durch Natriumnitrit in wss. Lsg. Gelbe Krystalle, F.  $97-98^\circ$ . Verpufft beim Überhitzen, aber nicht durch Stofs oder Reibung. In Bzl. zwl. In Alkalien mit tieferer Färbung unter Zers. 1. Zers. sich durch W. und A. — *4-Isonitrosopyrazolon-3-acetanilid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{VIII}$ . B. Aus dem Azid beim Stehen mit Anilin in Bzl.-Lsg. Ausbeute  $70\%$  der Theorie. Braunes Pulver, F. über  $165^\circ$  unter Zers. (J. pr. Chem. [2] 64. 334-49. 30/9. 1901. [1899.] Bonn u. Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.)  
RASSOW.

A. Hantzsch und E. Voegelen, *Zur Kenntnis der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide*. Von ESCHWEILER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1003) ist gefunden worden, dafs aufser den echten Säureamiden  $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  bisweilen Verbb. von gleicher Zus. und angeblich gleichem Mol.-Gew. existieren; man hat dieselben als Isoamide oder Imidohydrine  $\text{R}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{OH}$  aufgefaßt, deren Alkyläther als Iminoäther längst bekannt sind. Die Imidohydrine entstehen auch neben den echten Säureamiden aus den Iminoäthern. Auffallenderweise sind aber die beiden Isomeren nicht in einander überführbar; auch liefern die aus den echten Carbonsäure- oder Sulfosäureamiden herstellbaren Metallsalze, denen nach Unterss. der Vf. nur die Konstitution  $\text{R}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{O}\cdot\text{Me}$  zukommen kann, mit SS. doch nicht die Iminohydrine. Die Vf. haben nun gefunden: 1. dafs die Isoamide die dimolekulare Zusammensetzung haben, 2. dafs sie in wässeriger Lösung im Gegensatz zu den echten Säureamiden Elektrolyte vom Verhalten echter Salze sind. Sie geben den Verbb. deshalb die Konstitutionsformel  $\text{NH}:\text{C}(\text{R})\cdot\text{O}-\text{NH}_2:\text{C}(\text{R})\cdot\text{OH}$ ; in wss. Lsg. sind danach nicht die freien Imidohydrine, sondern die Ionen  $\text{NH}:\text{C}(\text{R})\cdot\text{O}$  und  $\text{NH}_2:\text{C}(\text{R})\cdot\text{OH}$  enthalten, so dafs gar keine eigentliche Isomerie mit den monomolekularen Säureamiden besteht. Auch ergibt sich nunmehr eine Erklärung für die von ESCHWEILER beobachtete Zersetzlichkeit der gegen SS. ziemlich beständigen Iminohydrine durch gewisse Salze (z. B.  $\text{CaCl}_2$  beim Glykolimidohydrin). Auffallend aber bleibt auch ferner, dafs die Ag-Salze der Imidohydrine, die nach ESCHWEILER die Konstitution  $\text{RC}(\text{NH})\cdot\text{OAg}$  besitzen, durch Alkyljodid nicht in Iminoäther übergehen, dafs Imidohydrinsalze viel weniger leicht  $\text{NH}_3$  abspalten als die Imidoäther, dafs diese Isomerie bisher nur bei Derivaten der  $\alpha$ -Oxysäuren nachgewiesen wurde, sowie dafs die Iminoäther leicht in Säureamide, resp.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Glykolat übergehen, dagegen die Imidohydrine sich nie direkt in die isomeren Säureamide umwandeln lassen. — Bezüglich der im experimentellen Teil der Abhandlung enthaltenen Leitfähigkeitsbestimmungen für verschiedene Säureamide und SS. sei auf das Original verwiesen. Hervorzuheben ist das Ergebnis, dafs sämtliche Carbonsäure- und Sulfosäureamide völlig neutral reagieren und nahezu Nichtelektrolyte sind. Alle Carbonsäureamide sind in wss. Lsg. nur minimal salzbildend; von Sulfosäureamiden existieren die bekannten Na-Salze auch in wss. Lsg., obgleich sie stets mehr oder weniger hydrolytisch gespalten sind. Von den Säureimiden ist das Saccharin eine der stärksten organischen Säuren ( $K. = 0,387$ ); es ist sogar stärker als die o-Sulfaminbenzoësäure ( $K. = 0,206$ ) und viel stärker als die p-Sulfaminbenzoësäure ( $K. = 0,025$ ).

Die Unterss. des Verhaltens verschiedener Säureamide gegen starke SS. ergab,

dals in der salzsäuren Lsg. die echten Säureamide  $R \cdot CO \cdot NH_2$ , bezw. in sehr geringer Menge ihre salzsäuren Salze  $R \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$ , nicht aber die zu Isoamiden umgelagerten Formen enthalten sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3142—63. 28/9. [25/7.])

PRAGER.

**F. Kunckell u. R. Bauer**, *Über Phenacalbenzamidin und einige Homologe*. Das *Phenacalbenzamidin*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot C : (NH) \cdot C_6H_5$  (KUNCKELL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 641; C. 1901. I. 834) erhält man aus Benzamidin,  $H_2N \cdot C : (NH) \cdot C_6H_5$ , und  $\omega$ -Dibromacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr_2$ , durch dreistündiges Kochen in Chlf. Derbe Krystalle aus A.; F. 224°; nur schwach basisch. — Chlorhydrat,  $C_{15}H_{12}ON_2 \cdot HCl$ . Nadeln aus A.; F. 310°; ll. in A.; unl. in Wasser. — Pt-Salz,  $(C_{15}H_{13}ON_2Cl)_2PtCl_4$ . Gelbe Kryställchen; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Sulfat,  $C_{15}H_{12}ON_2 \cdot H_2SO_4$ . Nadelchen aus A.; F. 193°. — Ag-Salz,  $C_{15}H_{11}ON_3 \cdot Ag$ . Weiße, voluminöse Flocken; unl. in W., A.; lichtempfindlich. — Phenylhydraton,  $C_{21}H_{18}N_4$ . Krystalle aus A.; F. 181°. — *Jodäthylat*,  $C_{17}H_{17}ON_2J$ , durch vier- bis fünfständiges Erhitzen des Phenacalbenzamidins mit Jodäthyl in A. auf 100° dargestellt; Kryställchen aus A. + Ä.; zers. sich bei 180°; ll. in A., Chlf.; unl. in Ä., W.; auf Zusatz von Natronlauge zur alkoh. Lsg. fällt eine krystallinische, halogenfreie Substanz vom F. 228° aus. — *p-Tolacalbenzamidin*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : N \cdot C : (NH) \cdot C_6H_5$ , aus Benzamidin und Dibrommethyl-p-tolyketon,  $Br_2HC \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , (MICHAELIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 186); Blättchen aus verd. A.; F. 254°. — Chlorhydrat,  $C_{16}H_{14}ON_2 \cdot HCl$ . Kryställchen aus A.; F. 316°; ll. in A.; fast unl. in Ä. — Pt-Salz,  $(C_{16}H_{15}ON_2Cl)_2PtCl_4$ . Kryställchen; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Ag-Salz,  $C_{16}H_{13}ON_2Ag$ . Weiße Flocken. — Phenylhydraton,  $C_{22}H_{20}N_4$ . F. 176°; ll. in A. — Das *Jodäthylat*,  $C_{18}H_{18}ON_2J$ , wurde durch 24ständiges Erhitzen molekularer Mengen p-Tolacalbenzamidin und Jodäthyl in A. auf 100° erhalten; Nadeln aus A. + Ä., F. 218°. — Liefert auf Zusatz von Kalilauge zu seiner alkoh. Lsg. *p-Tolacal-N-äthylbenzamidin*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C : (N \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$ , welche Verb. man auch durch Kochen von p-Tolacalbenzamidinsilber mit Jodäthyl in A. bereiten kann; Krystalle, F. 257°. — *Phenacal-p-tolenylamidin*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot C : (NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , aus p-Tolenylamidin und  $\omega$ -Dibromacetophenon durch zweistündiges Kochen in Ä.; derbe Krystalle aus A.; F. 220°; ll. in Ä., A.; wl. in Bzl.; unl. in W. — Chlorhydrat. Nadelchen aus A.; F. 111°. — *p-Tolacal-p-tolenylamidin*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : N \cdot C : (NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , aus p-Tolenylamidin und Dibrommethyl-p-tolyketon; Kryställchen aus A.; F. 240°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3024—29. 28/9. [15/8.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.)

STELZNER.

**F. Kunckell u. R. Bauer**, *Einwirkung von Benzamidin auf einige aromatische Aldehyde*. Bei der Umsetzung von Benzamidin,  $C_6H_5 \cdot C : (NH) \cdot NH_2$ , mit Benzaldehyd erhielt PINNER („Die Imidoäther“, S. 170), neben bei 231° schm. Kyaphenin (trimol. Benzonnitril), eine Substanz vom F. 175°, welche er als *dimol. Benzonnitril*,  $C_6H_5 \cdot C \ll \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \gg C \cdot C_6H_5$ , auffasste, das durch Einw. des Luftsauerstoffs auf primär gebildetes Benzalbenzamidin entstanden sein konnte. — Die Verb. vom F. 175° enthält nun, wie die Vff. fanden, 2 Atome H mehr, als PINNER annimmt, u. ist nichts anderes als *Benzalbenzamidin*,  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C : (NH) \cdot C_6H_5$ , selbst. Man gewinnt die Substanz leicht durch 2—3ständiges Kochen von Benzamidin mit der berechneten Menge Benzaldehyd in Chlf.; wasserhelle Nadeln aus Bzl.; Nadelchen aus A., F. 175°. — Bei Einw. von überschüssigem Benzaldehyd auf das Amidin bildet sich eine gallertartige Substanz, welche, aus W. und A. umkrystallisiert, bei 235° schmilzt. — Auf Zusatz von Ag-Nitrat zur alkoh. Lsg. des Benzalbenzamidins füllt das Ag-Salz,  $C_{14}H_{11}N_2Ag$ , als weißer, käsiger Nd. aus. — Die Benzalverb., welche übrigens auch aus Benzalchlorid und Benzamidin in Chlf. erhalten wurde, ist nur eine schwache

Base. — Chlorhydrat,  $C_{14}H_{13}N_2 \cdot HCl$ . Nadelchen aus  $HCl$ -haltigem A., F. 274°. — *o*-Oxybenzalbenzamidin,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C( : NH) \cdot C_6H_5$ , wurde durch vierstündiges Kochen von Benzamidin mit Salicylaldehyd in Chlf. gewonnen; Kryställchen aus Bzl., F. 185°; wl. in A.; ll. in Bzl.; unl. in W. — Ag-Salz,  $C_{14}H_{13}ON_2Ag$ . Weißer, flockiger Nd. — Chlorhydrat,  $C_{14}H_{13}ON_2 \cdot HCl$ , F. 155°; ll. in A. — Pt-Salz,  $(C_{14}H_{13}ON_2Cl)_2PtCl_4$ . Goldgelbe, glänzende Nadeln, F. 215°. — Bei längerem Erhitzen von Benzamidin und Benzoylformaldehyd,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$  (v. PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2904), bildet sich *Phenacalbenzamidin*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot C( : NH) \cdot C_6H_5$  (vergl. das voranstehende Ref.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3029 bis 3032. 28/9. [15/8.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

J. Bougault, *Über die p-Methoxyatrolaktinsäure*,  $(CH_3O)^1C_6H_4(CO \cdot H < \overset{CO_2H}{CH_3})^4$ .

Darst. 5 g p-Methoxyhydratropasäure werden in 100 ccm W. und 12 ccm NaOH gel. und allmählich unter Kühlung, so daß die Temperatur 20° nicht übersteigt, mit einer Lsg. von 25 g  $KMnO_4$  in 500 ccm W. u. 25 ccm NaOH versetzt. Reinigung der rohen S. durch Überführung in das Zn-Salz und Umkrystallisation der freien S. aus 10 Tln. W. Ausbeute: 70% der Theorie. — Eigenschaften: F. 129–130°, wl. in k. W., ll. in sd. W., A., Ä., unl. in PAe., optisch-aktiv. — Bei der Abspaltung der Methylgruppe mit HJ findet gleichzeitig Reduktion und B. von p-Oxyhydratropasäure statt. — Salze: Na-Salz, krystallisiert mit 2  $H_2O$ , ll. in W. und A. — Ca-Salz, krystallisiert mit 2 Mol.  $H_2O$ . Eine 1%ige Lsg. des Na-Salzes giebt bei Zusatz von  $AgNO_3$ , Bleiacetat, Quecksilbernitrat und Zinksulfat Ndd. Eine 2%ige Lsg. wird gefällt durch Kupfer- u. Magnesiumsulfat, eine 10%ige Lsg. durch  $CaCl_2$ , aber nicht durch  $BaCl_2$ . (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 854–56. 5/10.) HESSE.

J. Bougault, *Über Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd und Methylen-3,4-dioxyhydratropasäure*. Der Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd,  $CH_2O_2^{3,4} = C_6H_3$ .

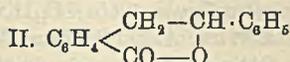
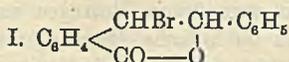
$(CH < \overset{CHO}{CH_3})^1$ , wird aus Isosafrol unter Anwendung des früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 760; C. 1900. II. 1017) beschriebenen Verf. dargestellt, farblose, stark lichtbrechende Fl., Kp. 279–280°,  $D^{16}$  1,203, fast unl. in W., l. in A. und Chlf., giebt bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Methylen-3,4-dioxyacetophenon, mit  $KMnO_4$  in der Kälte die Methylen-3,4-dioxyphenylglyoxylsäure,  $CH_2O_2^{3,4} = C_6H_3 \cdot (CO \cdot COOH)^1$ , und in der Wärme Piperonylsäure. — *Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldoxim*, F. 71°, unl. in W., l. in A., Ä. und Bzl.

*Methylen-3,4-dioxyhydratropasäure*,  $CH_2O_2^{3,4} = C_6H_3 (CH < \overset{CO_2H}{CH_3})^1$ , entsteht bei der Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd, prismatische Krystalle, F. 80°, fast unl. in k. W., wl. in sd. W., ll. in A., Ä. und PAe. Durch Umkrystallisation des Morphinsalzes läßt sich die S. in zwei optisch-aktive SS. spalten. Das Salz der Links-Säure ist das in Wasser schwerer lösliche. — Salze: Na-Salz,  $C_{10}H_9O_4Na$ , farblose Nadeln, ll. in W. u. A. — Ca-Salz,  $(C_{10}H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$ , l. in ca. 33 Tln. W. von 11°, zl. in A. — Cu-Salz,  $(C_{10}H_9O_4)_2Cu$ , wl. in W., l. in Alkohol. — Ag-Salz,  $C_{10}H_9O_4Ag$ , weißer Nd., swl. in k. W. — Pb-Salz, swl. in W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 856–58. 5/10.) HESSE.

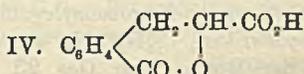
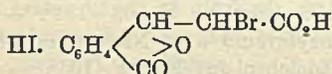
Ernst Leupold, *Zur Kenntnis einiger ungesättigter aromatischer Säuren*.

I. *Stilben-o-carbonsäure*,  $C_6H_5CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Das  $NH_4$ -Salz dieser S.,  $NH_4 \cdot C_{15}H_{11}O_2 + H_2O$ , krystallisiert in Prismen, das Ag-Salz,  $Ag \cdot C_{15}H_{11}O_2$ , in Nadeln. Beim Einleiten von salpetriger S. in die Bzl.-Lsg. der S. entsteht *Stilben-o-carbonsäuredinitrür*,  $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Weißes Krystallmehl; F. 123° (unter Zers.). Zers. sich schon bei 70°; beim Erhitzen auf 130° entstehen Benzaldehyd, Phtalsäure und Benzalphtalid. — Bei Einw. von 1 Mol. Brom auf 1 Mol.

Stilben-o-carbonsäure in Eg.-Lsg. entsteht *Stilben-o-carbonsäuredibromür*,  $C_6H_6 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , (F. 180°). Wird dieses mit Eg. gekocht, so entsteht unter Abspaltung von 1HBr die *Verbindung*  $C_{16}H_{11}O_3Br$ , (I.) (Nadeln, F. 137°), deren Konst. sich aus dem Übergang in Isobenzalptalid (beim Erhitzen auf 200°) ergibt. — Durch konz. Schwefelsäure wird die Stilben-o-carbonsäure in das *Lakton der  $\beta$ -Toluylenhydrat-o-carbonsäure*,  $C_{15}H_{12}O_2$  (Formel II.), verwandelt. Das Lakton bildet Nadeln vom F. 89°.

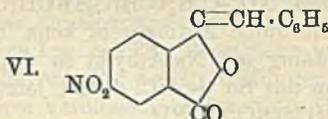
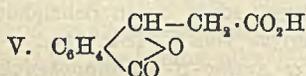


II *o-Zimmtcarbonsäure*,  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Beim Verreiben dieser S. mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Gew. Brom entsteht das *Dibromür*,  $C_{10}H_8O_4Br_2$  (F. 213°). Wird dieses mit Eg. gekocht, so entsteht das Lakton der *Benzhydrylbromessigsäure*,  $C_{10}H_7O_4Br$  (Formel III.), (Säulen, F. 189°), welches beim Erwärmen mit Eg. und K-Acetat Phthalylessigsäure liefert. — Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure lagert sich die Zimmtcarbonsäure in eine *Verbindung*  $C_{10}H_8O_4$  um, welche, aus Bzl. krystallisiert, ohne zu sintern bei 151,5° schm., aus W. krystallisiert einige Grade unter dem F. sintert. Der Verb. kommt entweder die Formel IV. oder V. zu. Das Ba-Salz der

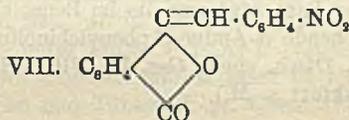
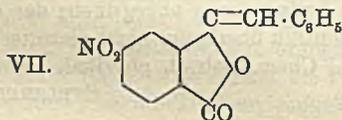


Verb.,  $Ba(C_{10}H_7O_4)_2 + 4H_2O$ , ist in kaltem A. unl.; das Ag-Salz,  $Ag \cdot C_{10}H_7O_4$ , bildet Nadeln. Der *Äthylester*,  $C_{10}H_7O_4 \cdot C_2H_5$ , krystallisiert aus A. in Nadeln oder Tafeln.

Beim Erhitzen von  $\beta$ -Nitrophtalsäureanhydrid mit Phenylelessigsäure und Na-Acetat auf 200° erhielt der Vf. zwei isomere *Benzal-p-nitrophtalide*,  $C_{15}H_9O_4N$  (prismatische Nadeln, F. 277°, u. Blättchen, F. 232–233°), deren Konst. den Formeln VI.

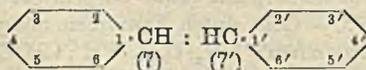


u. VII. entsprechen mufs. — *p-Nitrobenzalptalid* (Formel VIII.) wurde aus p-Nitrophenylelessigsäure, Phtalsäureanhydrid und Na-Acetat erhalten; es bildet gelbbraune



Nadeln vom F. 222°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2829–37. 28/9. [10/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

Martin Freund, *Über einige isomere Diamidobasen des 7-Cyanstilbens*. Das 4,4'-Diaminoderivat des Stilbens (s. nebenstehende Formel; Bezifferung nach MEYER-JACOBSON, Lehrbuch II., 2, S. 175) giebt wie das Benzidin substantive Tetrazofarbstoffe (vgl. DRP. 39 756). Analog verhalten sich die Diamino-7-cyanstilbene, welche



man erhält durch Kondensation von Nitrobenzylcyaniden mit Nitrobenzaldehyden in Ggw. von Na-Äthylat und Reduktion der entstandenen Dinitrokörper. Ein Vergleich

der Nüancen der *Tetrazofarbstoffe aus 4,4', 3,3'- und 4,3'-Diamino-7-cyanstilben* ergab, dafs bei der Kuppelung mit *H-Säure* alle 3 Basen kräftig substantive Farbstoffe liefern, von denen der erste tiefblau und der zweite blauschichtig rot aufzieht,

während die Nüance des dritten in der Mitte liegt. Bei Anwendung von *R-Satz* als Kuppelungskomponente gab die 4,4'-Base einen blauviolett, die 3,3'-Verb. einen lachsfarben aufziehenden Farbstoff, während die Nüance des Prod. aus der 4,3'-Base auch hier in der Mitte lag. — Die *Tetrazofarbstoffe* aus dem 2,2'-Diaminostilben sind nach BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2078) ebenfalls substantiv; bei Anwendung von *H-Säure* erhielt der Vf. dagegen aus dieser Base einen Farbstoff, welcher auf ungebeizte Baumwolle nur sehr schwach mit rotblauer Farbe aufzog. — Das 4,4'-Dinitro-7-cyanstilben,  $C_{15}H_9O_4N_8$ , kann man durch Eintragen von 7-Cyanstilben (V. MEYER, LIEBIG's Ann. 250. 124) in die 9-fache Menge gut gekühlter, rauchender Salpetersäure, sowie durch Zufügen von etwas Na-Äthylat zu einer Lsg. von p-Nitrobenzylcyanid und p-Nitrobenzaldehyd in A. darstellen; gelbe, seidenglänzende Nadeln aus Eg.; F. 215°. — Der Dinitrokörper wurde durch einstündiges Erwärmen mit der 10-fachen Menge Salzsäure u. überschüssigem Zinn zum 4,4'-Diamino-7-cyanstilben,  $C_{15}H_{13}N_8$ , reduziert; rotbraune Nadelchen aus A., F. 188°. — 3,3'-Dinitro-7-cyanstilben,  $C_{15}H_9O_4N_8$ , aus m-Nitrobenzylcyanid und m-Nitrobenzaldehyd in Na-Äthylatlg.; bräunliche Krystalle aus Eg.; F. 204°. Wurde von Zinn in Eg.-HCl zu 3,3'-Diamino-7-cyanstilben,  $C_{15}H_{13}N_8$ , reduziert; gelbe, abgeplattete Nadeln aus A.; F. 145–146°. — 2,2'-Dinitro-7-cyanstilben,  $C_{15}H_9O_4N_8$ , aus o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzylcyanid; Nadelchen aus Eg.; F. 169–171°. — 4,3'-Dinitro-7-cyanstilben,  $C_{15}H_9O_4N_8$ , aus p-Nitrobenzylcyanid u. m-Nitrobenzaldehyd (vgl. REMSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3135); Nadelchen aus Eg.; F. 195°. — 4,3'-Diamino-7-cyanstilben,  $C_{15}H_{13}N_8$ . Abgeplattete Nadeln aus A.; F. 108–110°. — Chlorhydrat. Gelber, brystallin. Nd. aus A. + HCl. — 4,2'-Dinitro-7-cyanstilben,  $C_{15}H_9O_4N_8$ , aus p-Nitrobenzylcyanid und o-Nitrobenzaldehyd in Ggw. von viel Na-Äthylat; Nadelchen aus Eg.; F. 184°. — Wird bei dieser Rk. die Menge des Äthylats stark verringert, so bildet sich das um  $1H_2O$  reichere 2,4'-Dinitro-7-oxy-7'-cyandi-phenyläthan,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ ; Krystalle aus Eg.; F. 135 bis 138°; geht durch Auflösen in konz. Schwefelsäure, sowie durch Behandeln seiner alkoh. Lösung mit Na-Äthylat in das Stilbenderivat vom F. 184° über. — Durch Reduktion mit Sn + HCl liefert letzteres das  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -o-aminophenylchinolin,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH=C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ N=C \cdot NH_2 \end{array} \right.$ , dessen Chlorhydrat,  $C_{15}H_{13}N_3 \cdot 2HCl + H_2O$ , aus wenig W. in grauen, sich gegen 250° zers. Nadelchen krystallisiert. — Bei der Diazotierung dieser Base wird nur die im Benzolkern haftende Aminogruppe angegriffen; das entsprechende  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenylchinolin ist nach PSCHORR überhaupt nicht diazotierbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3104–8. 28/9. [14/8.] Chem. Lab. d. physikal. Vereins. Frankfurt a. M.)

STELZNER.

Martin Freund, *Über die Fähigkeit des Di-p-aminophenylcyanbutadiens zur Bildung substantiver Azofarbstoffe*. Gleich dem im vorstehenden Ref. beschriebenen 4,4'-Diamino-7-cyanstilben besitzt auch das analoge Butadienderivat, bei welchem die Benzolkerne durch vier C-Atome von einander getrennt sind, die Fähigkeit zur B. substantiver Azofarbstoffe. Mit H-Säure z. B. gab die diazotierte Base ein sehr schönes Blau, welches auf ungebeizte Baumwolle licht-, wasch- u. säureecht aufzog. — Di-p-nitrophenylcyanbutadien,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , aus p-Nitrozimtaldehyd und p-Nitrobenzylcyanid in alkoh., mit etwas Na-Äthylat versetzter Lsg.; gelbe, fast unl. Nadelchen; F. 276°. — Geht durch Erwärmen mit wss. Schwefelnatriumlsg. in Di-p-aminophenylcyanbutadien,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , über, braungelbe, krystallin. M. aus A.; F. 196°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3109. 28/9. [14/8.] Chem. Lab. d. physikal. Vereins. Frankfurt a. M.)

STELZNER.

P. Jeancard u. C. Satie, *Über einige Thymianöle*. Diese Öle werden im Handel

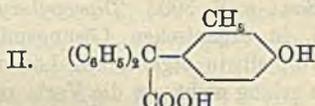
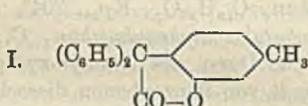
je nach ihrem Phenolgehalt, der 25—30% betragen soll, der aber im Handel als zwischen 5 und 60% schwankend gefunden wird, bewertet. Vff. haben Thymianöl und Ajowanöl mit Dampf destilliert und den Phenolgehalt, D., Drehung, Oberflächentension u. spezifische Viskosität etc. der einzelnen Fraktionen ermittelt. Sie schliesen aus ihren Untersuchungsergebnissen folgendes: 1. Bei der Dampfdestillation gehen die Phenole zuletzt über. 2. Die D. der Fraktionen ist eine Funktion ihres Phenolgehaltes. 3. Die Löslichkeit, Oberflächentension und Viskosität wachsen mit dem Phenolgehalt. Aus dem Resultat 1. ergibt sich, daß je nach der Ausführung der Dest. Öle mit geringerem oder größerem Phenolgehalt erhalten werden können (vgl. auch die analogen Resultate bei der Destillation des Lavendelöles, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 549; C. 1900. II. 261). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 893—95. 5/10. Cannes. Lab. von JEANCARD u. GAZAN.) HESSE.

John Edwin Mackenzie, *Über die Einwirkung von Natriummethylat und seiner Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzalchlorid.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 300.) *Dipropoxydiphenylmethan*,  $C_{10}H_{14}O_3$ ,  $K_{p_{40}}$ . 204°, unl. in W., sl. in organischen Lösungsmitteln. *Disobutyloxydiphenylmethan*,  $C_{21}H_{28}O_2$ ,  $K_{p_{35}}$ . 210°, sl. in organischen Lösungsmitteln. Die Darst. des Diamyloxydiphenylmethans gelang nicht, da die Verb. zu leicht unter B. von Benzophenon dissociiert. — *Dimethoxybenzyliden*,  $K_p$ . 194—196°. (J. Chem. Soc. London 79. 1204—21. 3/10. London. Birkbeck Institution.) FAHRENHORST.

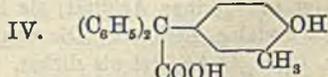
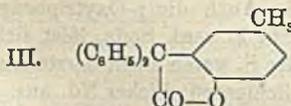
A. Bistrzycki u. L. Nowakowski, *Die Kondensation von Benzilsäure mit Phenolen.* Die Mandelsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ , läßt sich mit Hilfe von 73% iger Schwefelsäure mit Phenolen leicht zu p-Oxydiphenylessigsäuren und o-Oxydiphenylessigsäurelaktonen kondensieren (BISTRZYCKI, FLATAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 989; 30. 124; C. 95. II. 46; 97. I. 376). — Die gleiche Rk. zeigt auch die *Benzilsäure*,  $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot COOH$ , doch mußte hier als Kondensationsmittel wasserfreies Zinnchlorid genommen werden. Kocht man eine Lsg. von 23 g Benzilsäure in 115 ccm Bzl. mit 11 g Phenol unter allmählicher Zugabe von 27 g  $SnCl_4$  15 Minuten, so färbt sich die anfangs gelbe Fl. dunkelrot. Nach dem Verdünnen des erkalteten Gemisches mit W. wird mit Sodalg. alkalisch gemacht u. die ausfallende Zinnsäure abfiltriert. Aus der wss.-alkal. Schicht läßt sich dann zu etwa 90% der Theorie *p-Oxytriphenylessigsäure*,  $(C_6H_5)_3C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot COOH$ , fällen; glänzende Täfelchen aus verd. A.; F. 212° unter Zers.; ll. in AA., Ä., Eg., Aceton, Bzl.; wl. in Chlf.; fast unl. in Lg.; in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe unter Entw. von CO l. (vergl. das Ref. auf S. 1065). — Während die Phenylessigsäure erheblich stärker sauer ist als die Essigsäure, ist die Triphenylessigsäure nach ELBS und TÖLLE (J. pr. Chem. [2] 32. 625) merkwürdigerweise nur eine sehr schwache S. Auch die p-Oxytriphenylessigsäure zeigt nur geringe Acidität; sie löst sich zwar in k. verd. Soda, läßt sich aber nicht mit Sodalg. titrieren. Die neutralen Salze der S. waren nicht darstellbar; das Ag-Salz,  $C_{20}H_{18}O_3Ag$ , fiel als dicker, weißer, sehr lichtempfindlicher Nd. aus. — Die Bereitung von Estern durch Umsetzung dieses Salzes mit Jodalkylen oder Behandlung der S. mit AA. + HCl mißlang; dagegen bildet sich durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat gleich die Diacetylverb., das *p-Acetoxytriphenylessigsäureanhydrid*,  $(C_6H_5)_3C(C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3) \cdot CO \cdot O \cdot COCH_3$ . Mkr. Nadelchen aus Eg.; F. 208° unter Zers. — Der *p-Methoxytriphenylessigsäuremethylester*,  $(C_6H_5)_3C(C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot COOCH_3$ , entstand durch 3-stündiges Erhitzen von 2 g p-Oxytriphenylessigsäure mit 1,6 g Jodmethyl und 0,85 g festem Kali in 13 ccm Methylalkohol auf 100°; glänzende Prismen aus Eg.; F. 138—139°; in Methyl- viel schwerer l. als in Äthylalkohol. — Die Verseifung gelang nur einmal durch 3-stündiges Erhitzen des Esters mit festem Kali u. Methylalkohol auf 100°; die *freie Säure*,  $C_{21}H_{18}O_3$ , schied

sich aus 50% ig. Essigsäure in mkr. Nadelchen vom F. 174° ab. — Dagegen ist der Ester durch Kochen mit Brom in Eg. leicht bromierbar. *Brom-p-methoxytriphenyl-essigsäuremethylester*,  $(C_6H_5)_2C(C_6H_5Br \cdot OCH_3) \cdot COOCH_3$ . Mkr. Prismen aus A.; F. 126°. — Die *Dibrom-p-oxytriphenylessigsäure*,  $(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_4Br_2 \cdot OH) \cdot COOH$ , wurde durch 4-stündiges Kochen von 2 g p-Oxytriphenylessigsäure mit 3,1 g Brom in 10 ccm Eg. bereitet; Nadelchen aus 50% ig. Essigsäure; F. 194—195°; l. in A., Eg., Bzl., Soda. — Ging durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit Na-Acetat in *Dibrom-p-oxytriphenylessigsäureanhydrid*,  $(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_4Br_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot O \cdot COCH_3$ , über; Nadelchen aus Eg.; F. 212—213°; unl. in k. verd. Soda. — *Nitro-p-oxytriphenylessigsäure*,  $(C_6H_5)_2 \cdot C[C_6H_4(NO_2) \cdot OH] \cdot COOH$ , auf Zusatz farbloser Salpetersäure der D. 1,52 zu einer Eg.-Lsg. der S. erhalten; gelbe, mikroskopische Prismen aus Eg.; F. 177—178°; l. in A., Eg., Bzl.

Auch mit den drei *Kresolen* liefs sich die Benzilsäure in analoger Weise kondensieren. Mit m-Kresol entstanden hierbei etwa 40% *m-Kresyldiphenylessigsäurelaktone* (I), neben 20—40% *m-Kresyldiphenylessigsäure* (II). Das beim Abdampfen

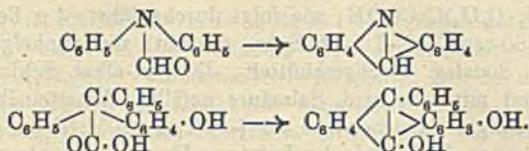


der Benzolschicht hinterbleibende Lakton schied sich aus A. in glänzenden Nadeln ab; F. 126°; ll. in h. A., Eg., Ä., Chlf., Bzl.; wl. in h. Methylalkohol; unl. in Soda; in konz. Kalilauge bei längerem Kochen teilweise l. unter B. einer S., die sich beim Trocknen im Vakuum in das Anhydrid zurückverwandelt. — *Brom-m-kresyldiphenylessigsäurelaktone*,  $C_{21}H_{15}O_2Br$ , durch mehrstündiges Kochen des Laktons mit Brom in Eg. dargestellt; mkr. Tafelchen aus Eg.; F. 158—159°. — *m-Kresyldiphenylessigsäure*, (*2-Methyl-4-oxytriphenylessigsäure*; II). Nadelchen aus A.; F. 212—213°; l. in A., Eg., Ä., k. Sodalsg.; schwerer l. in Bzl. — Ag-Salz. Weißer, voluminöser, sehr unbeständiger Nd. — *Acet-m-kresyldiphenylessigsäureanhydrid*,  $(C_6H_5)_2 \cdot C[C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot COCH_3] \cdot CO \cdot O \cdot COCH_3$ . B. Durch längeres Kochen der S. mit Essigsäureanhydrid. Zusammengewachsene Tafelchen aus Eg.; F. 189°; l. in A., Eg., Aceton. — Mit p-Kresol liefert die Benzilsäure ausschließlich das *p-Kresyldiphenylessigsäurelaktone* (III), wobei die Ausbeute etwa 83% der Theorie beträgt; glänzende kleine Prismen aus A.; F. 130°; l. in den gebräuchlichen organischen Solvenzien; schwerer l. in sd. Kalilauge, unl. in h. Soda; die zugehörige Oxyssäure ist äußerst unbeständig. — *Brom-p-kresyldiphenylessigsäurelaktone*,  $C_{21}H_{15}O_2Br$ . Glänzende Tafeln aus A.; F. 161°; ll. in Bzl.; wl. in A., Eg. — Mit o-Kresol ergibt die Benzilsäure als einziges Rk.-Prod. die *o-Kresyldiphenylessigsäure* (IV), und zwar zu etwa 80% der theoretischen



Menge; mkr. Tafelchen aus 50% ig. Essigsäure; F. 190°; l. in A., Eg., Aceton; wl. in Bzl.; fast unl. in Lg.; das Ag-Salz schwärzt sich schon beim Ausfällen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3063—73. 28/9. 1901. [9/10. 1899.\*] I. Chem. Lab. d. Univ. Freiburg. [Schweiz].) STELZNER.

A. Bistrzycki u. C. Herbst, *Über das p-Oxytriphenylcarbinol*. Da das Formyldiphenylamin durch Abspaltung von W. in Akridin überführbar ist, schien es möglich, daß die p-Oxytriphenylessigsäure (vergl. das voranstehende Referat) analog ein Oxyphenylanthranol ergeben würde:



Es zeigte sich jedoch, daß die S. schon beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung Kohlenoxyd verliert u. *p*-Oxytriphenylcarbinol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$ , liefert; glänzende, orange Täfelchen, bezw. gelbliches Krystallpulver aus h. 50%iger Essigsäure + W.; verliert bei 70° W. und geht in den *p*-*p'*-Dioxyhexaphenyldimethyläther (vgl. weiter unten) über, welcher dann bei 138—139° schm.; ll. in A., Ä., Eg., Aceton; etwas schwerer l. in Chlf.; zwl. in sd. Bzl.; leicht und farblos in Ätzkali, schwerer und unvollständig in sd. Soda l. — *p*-*p'*-Dioxyhexaphenyldimethyläther,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}]_2\text{O}$ . Mkr. Nadelchen aus Bzl. von nahezu gleicher Löslichkeit wie das Carbinol, in welches der Äther schon beim Umkrystallisieren aus 50%iger Essigsäure zurückverwandelt wird. — Im Gegensatz zu der so leicht erfolgenden B. des Äthers liefert das Carbinol beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat nur die Monoacetylverb., das *p*-Acetoxytriphenylcarbinol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{OH}$ ; nur einmal wurde bei Anwendung von Essigsäureanhydrid + einer Spur konz. Schwefelsäure der *p*-*p'*-Diacetoxyhexaphenyldimethyläther,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}]_2\text{O}$ , erhalten. Die schwere Acetylierbarkeit des Carbinolhydroxyls dürfte auf sterische Ursachen (Haften dreier Phenylgruppen an einem C-Atom) zurückführbar sein. — Die Monoacetylverb. scheidet sich aus Eg. in mkr. Täfelchen ab; F. 136°; ll. in Aceton, Ä., Chlf., etwas schwerer in A., Eg.; kl. in Lg.; unl. in k. verd. Kalilauge. — Das Diacetylderivat, welches durch Acetylieren des zugehörigen Äthers leichter zu erhalten ist, krystallisiert aus Eg. in sechsseitigen, flachen Tafeln vom F. 136—137°. — *p*-Benzoyloxytriphenylcarbinol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)\text{C} \cdot \text{OH}$ , mittels Benzoylchlorid in alkal. Lsg. erhalten; mkr. Prismen aus Bzl.-Lg.; F. 132°; l. in k. Aceton, Chlf., Ä., Bzl., h. A. Eg.; unl. in Lg., verd. Kalilauge. — Mit *m*-Nitrobenzoylchlorid entsteht analog *p*-*m*-Nitrobenzoyloxytriphenylcarbinol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)\text{C} \cdot \text{OH}$ . Büschel mkr. Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 150°; ebenfalls in k. verd. Kalilauge unl. — Die Dibrom-*p*-oxytriphenylelessigsäure (vergl. das voranstehende Ref.) verliert bei der Einw. konz. Schwefelsäure — jedoch erst bei 50° — ebenfalls CO und liefert Dibrom-*p*-oxytriphenylcarbinol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)\text{C} \cdot \text{OH}$ ; vierseitige Täfelchen aus Eg.; F. 225° unter Braunfärbung; l. in k. Chlf., Bzl., sd. A., Eg., Aceton, Ä.; kl. in Lg.; wl. in h. verd. Kalilauge. — Geht durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat in Tetrabrom-*p*-*p'*-dioxyhexaphenyldimethyläther,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2\text{C}]_2\text{O}$ , über; mit einander verwachsene, flache, mkr. Tafeln aus Eg.; F. 171°; ll. in Aceton, Chlf., Bzl.; l. in sd. A., Eg.; fast unl. in Ä., Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3073—79. 28/9. [14/8.] I. Chem. Lab. der Univ. Freiburg [Schweiz].) STELZNER.

A. Bistrzycki u. K. Wehrbein, *Synthese rein aromatischer tertiärer Säuren*. Die Darst. von Triarylessigsäuren, deren einfachster Vertreter die nur äußerst schwer zugängliche Triphenylelessigsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{COOH}$ , ist, bot wegen der Anomalien in der Acidität und der Fähigkeit, Ester zu bilden, welche man bei genannter S. beobachtet hatte, größeres Interesse. — Ein ergiebiges Verf. zur Gewinnung derartiger SS., welches weiterer Ausdehnung fähig zu sein scheint, besteht in der Kondensation der SS. vom Typus der Benzilsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ , mit aromatischen KWstoffen in Ggw. von wasserfreiem Zinnchlorid. Die Rk., welche bei analoger Verwendung von Phenolen (vgl. die voranstehende Arbeit von BISTRZYCKI u. NOWAKOWSKI) glatt zu Oxytriarylcarbinolen führt, wurde bei der Darst. von *Diphenyl-p*-tolylelessig-

säure,  $(C_6H_5)_2(CH_2 \cdot C_6H_4)C \cdot COOH$ , wie folgt durchgeführt: 4 g Benzilsäure wurden mit 3 g  $SnCl_4$  in 80 ccm Toluol 5–6 Stdn. gekocht, die dunkelgefärbte Mischung mit schwach verd. Sodalg. durchgeschüttelt, die wss.-alkal. Schicht von der Zinnsäure abfiltriert und mit sehr verd. Salzsäure gefällt. Wetzsteinähnliche, meist zu Krystallwarzen vereinigte Tafelchen aus A. + W., F. 205°; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., Chlf.; swl. in Lg.; schon in k. Soda l. Letzterer Umstand könnte darauf hindeuten, daß an Stelle der Diphenyl-p-tolylelessigsäure die isomere Diphenylbenzylelessigsäure,  $(C_6H_5)_2(C_6H_5 \cdot CH_2)C \cdot COOH$ , entstanden ist, doch hat NEURE (LIEBIG's Ann. 250. 147) für diese S. den F. 162° angegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3079–81. 28/9. [14/8.] I. Chem. Lab. d. Univ. Freiburg [Schweiz.])

STELZNER.

Otto N. Witt u. Franz Schneider, *Über den  $\alpha$ -Naphtholäthyläther u. Abkömmlinge desselben*. Gelegentlich der Darstellung größerer Mengen des  $\alpha$ -Naphtholäthyläthers stellte es sich heraus, daß die über denselben vorhandenen Angaben teils unrichtig, teils der Ergänzung bedürftig sind. Der Äther ist zuerst von SCHAEFFER, (LIEBIG's Ann. 152. 286) aus Jodäthyl und Naphtokalium erhalten worden. Diese Darstellung kann durch Verwendung von Bromäthyl statt des Jodäthyls vereinfacht werden; sie vollzieht sich schon auf dem Wasserbade am Rückfluschkühler; man erhält eine dem angewandten Naphtol gleiche Menge Äther, welcher aber noch nicht frei von Naphtol ist. Das von HENRIQUES und von GATTERMANN (LIEBIG's Ann. 244. 72) angegebene Verf., Naphtol durch Erhitzen mit A. u. Schwefelsäure zu äthyliren, liefert auch keine höhere Ausbeute und ebenfalls kein reines Prod. Die quantitativ und qualitativ besten Resultate erhielten die Vf. nach folgendem Verf. Man löst 72 g  $\alpha$ -Naphtol in 85 ccm 36% ig. Kalilauge, giebt 90 g kryst. Kaliumäthylsulfat hinzu u. erhitzt in einer verschließbaren Stahlröhre von 220 ccm Inhalt 6 Stdn. auf 150°. Die Ausbeute an Rohäther beträgt 75–80%. Durch bloßes Waschen des Äthers mit Alkalilauge kann er vom beigemengten Naphtol nicht völlig befreit werden, weil auch die Alkalisalze des Naphtols in dem Äther zl. sind u. daher nicht vollständig in die Waschlauge übergehen.

Man kann den Naphtolgehalt des Äthers mittels Diazobenzolsulfosäure nachweisen; diese giebt mit reinem Naphtoläther keine Färbung; in Ggw. von Naphtol tritt dagegen Rotfärbung auf. Diese Färbung beruht auf der B. des Azofarbstoffs „Naphtolorange“. Bei Zusatz überschüssiger Mengen der Diazosulfosäure nimmt der Farbstoff ein zweites Mol. Diazoverb. auf u. liefert einen Teträzofarbstoff, dessen alkalische Lsg. schmutziggelblich ist. Hierauf läßt sich eine Methode zur Beseitigung der letzten Mengen Naphtols aus dem Naphtoläther gründen. Der mit Alkali gewaschene, dann im Vakuum rektifizierte Äther wird mit 1% ig. Kalilauge im Überschusse geschüttelt und dann mit Diazobenzolsulfosäure versetzt, bis die Fl. braun gefärbt ist. Der zu einer Ölschicht zusammenfließende Äther wird abgehoben, mit  $CaCl_2$  getrocknet u. im Vakuum rektifiziert. Der reine  $\alpha$ -Naphtholäthyläther bildet bei + 5,5° schm. Krystalle. Er zeigt den  $Kp_2$ . 106–106,5° (korr.);  $Kp_{10}$ : 160° (korr.),  $Kp_{700}$ . 276,4° (korr.);  $Kp_{600}$ . 276,6° (korr.)  $n_D^{19}$  1,0611.

Zur Darst. der *Naphtholäthyläther-p-sulfosäure*,  $C_{10}H_8(O \cdot C_6H_5)(SO_3H)$ , läßt man zu 100 g Naphtoläthyläther unter Umschütteln 200 ccm konz. Schwefelsäure fließen. Die Reaktionswärme reicht aus, um die Sulferung zu Ende zu führen. Man läßt über Nacht stehen u. gießt dann 300 ccm nahezu sd. W. zu der Masse; es entsteht eine 60–65° h. konz. Lsg. der Sulfosäure, diese wird zur Krystallisation gestellt, nachdem man das Reaktionsgefäß mit noch 100 ccm W. ausgespült hat. Beim Erkalten krystallisieren weiße Blätter der freien Sulfosäure; diese werden abgesaugt u. durch Waschungen mit Chlf. von hartnäckig anhaftendem Naphtoläthyläther befreit. Durch Krystallisation aus der gleichen Gewichtsmenge 50° heißen W. wird die Sulfosäure rein erhalten. Rhombische Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Die Krystalle

sind luftbeständig; im Exsikkator verlieren sie in 10—20 Tagen das Krystallw. u. liefern die wasserfreie S., welche bei 100° beständig ist; die wasserhaltige S. wird schon bei 75° zers. —  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{S}$ . Rhombische (?) Krystalle; zwl. in k. W. —  $\text{K} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln, die im Exsikkator verwittern. —  $\text{Na} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Sechsseitige Prismen, die schnell verwittern. Aus Lsgg., die Soda oder NaCl enthalten, krystallisiert das Salz in wasserfreien Tafeln —  $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. —  $\text{Sr}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rechteckige Tafeln. — *Chlorid der Naphtoläthyläthersulfosäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ . B. Aus dem K-Salz u.  $\text{PCl}_5$  bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbliche, sechsseitige Tafeln, F. 101°. — *Amid der Naphtoläthyläthersulfosäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ . Nadeln. F. 167°. — *Anilid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Nadeln. F. 178°. — *Methylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Blätter (F. 105—106°) und *Äthylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (dreikantige Säulen, F. 102—103°), entstehen beim Kochen des Chlorids mit dem betreffenden Alkohol. — *Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und Naphtoläthyläthersulfosäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Stehen der Lsg. der Sulfosäure in der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid. Durchsichtige Krystalle; wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. Beim Liegen an der Luft giebt der Körper Essigsäureanhydrid ab und verwandelt sich in die 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Naphtoläthyläthersulfosäure.

Erwärmt man die Naphtoläthyläthersulfosäure gelinde mit überschüssigem Anilin, so entsteht ihr Anilinsalz; erhitzt man  $\frac{1}{4}$  Stde. zum Sieden, so befindet sich in dem Anilin gelöst das Anilinsalz der *Phenyl-naphtionsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2\text{H}$ ; erhitzt man längere Zeit zum Sieden, so scheidet sich das Anilinsalz der Sulfanilsäure aus, und die Lsg. enthält Phenyl- $\alpha$ -naphtylamin. Erhitzt man endlich die mit Anilin übergossene Sulfosäure sofort bis zum Sieden des letzteren, so erhält man sulfanilsaures Anilin u. Naphtoläthyläther. — *p-Toluidin* wirkt in ganz analoger Weise ein. Die *p-Tolyl-naphtionsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{SO}_2\text{H}$ , bildet rechteckige Tafeln vom F. 194°.

Bei der Nitrierung der Naphtoläthersulfosäure nach den Angaben von HEERMANN (J. pr. Chem. 49. 130) erhielten die Vf. im Gegensatz zu diesem Autor eine bei 86—87° schm. Verb., welche sich als eine Molekularverb. von Mononitronaphtoläthyläther mit Dinitronaphtol erwies; durch Kochen mit  $\text{NH}_3$  läßt sie sich in diese Komponenten zerlegen. Durch Zusatz von Harnstoff zum Reaktionsgemisch gelang es, die B. des Dinitronaphtols hintanzuhalten; die Ausbeute an Mononitronaphtoläthyläther wird aber dadurch nicht gesteigert; es tritt vielmehr die bisher unbekannt *o-Nitronaphtoläthyläther-p-sulfosäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{NO}_2)(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2\text{H}$ , als Reaktionsprod. auf. Das K-Salz dieser S. krystallisiert in gelben Tafeln oder Prismen mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—160° liefert es 2-Nitro- $\alpha$ -naphtol. Beim Kochen mit starker Kalilauge entsteht das Dikaliumsalz der 2-Nitronaphtol-4-sulfosäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3171—91; 28/9. [15/8.] Berlin. Techn. Hochschule.)

PRAGER.

**P. Sisley**, *Untersuchung über die sulfurierten Oxyazofarbstoffe und ihre Salze*. (Vergl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 865; C. 1901. I. 143.) Vf. hat die Zers. der Na-Salze von *Chrysoin* (aus Diazosulfanilsäure u. Resorcin), *Orange II* (aus Diazosulfanilsäure u.  $\beta$ -Naphtol) u. *Ponceau 6 R* oder *Krystallponceau* (aus Diazo- $\alpha$ -naphtylamin und  $\beta$ -Naphtol-6,8-disulfosäure) durch Mineralsäuren studiert, die entsprechenden freien SS. u. eine Reihe von Salzen derselben dargestellt. — Die freie Säure von Orange II: Auf Zusatz von HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer konz. h. Lsg. von Orange II (Na-Salz) fällt größtenteils unverändertes Na-Salz aus. Die Abscheidung der freien S. gelang durch 10 Minuten langes Erhitzen von 200 g reinem Na-Salz mit 4 l 20%iger HCl am Rückfluskühler. Um die S. in krystallinische Form

zu bringen, löst man sie in dem gleichen Gewicht 75% ig. A. und setzt auf einmal 15 Teile Ä. hinzu. Kleine, rotbraune, in W. ll. Nadeln von der Zus.  $C_{16}H_{12}O_4N_2S \cdot 4H_2O$ , die bei  $120^\circ$  ihr Krystallw. verlieren u. in wasserfreiem Zustande sehr hygroskopisch sind. Die S. wird aus ihrer wss. Lsg. durch Mineralsäuren gefällt; sie zers. Mineralsalze selbst in Ggw. ziemlich großer Mengen von Mineralsäure unter B. des betreffenden Metallsalzes. —  $C_{16}H_{11}O_4N_2SNa \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ , das Na-Salz des Handels, schöne Blättchen aus 93% ig. A. Wird dieses Salz mit einer Lsg. von Natriumchlorid, -carbonat, -phosphat oder -sulfat behandelt, so löst es sich bis zur Sättigung auf, u. aus der sofort filtrierten Lsg. scheidet sich das Hydrat  $C_{16}H_{11}O_4N_2SNa \cdot 5H_2O$ , feine, hellgelbe Nadeln, ab. Das gleiche Hydrat entsteht beim Umkrystallisieren des Hydrats mit  $2\frac{1}{2}H_2O$  aus 1,5% ig. NaCl-Lsg. —  $(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2Ca \cdot 5H_2O$ , sehr kleine, orangefarbene Nadeln, swl. in k. W. —  $(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2Mg \cdot 5H_2O$ , sehr kleine, hellgelbe Nadeln aus W. —  $(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2Fe \cdot 5H_2O$ , sehr kleine, gelbe Nadeln. — Ein Ferrisalz existiert nicht, da Eisenoxydsalze die S. oxydieren. — Anilinsalz,  $C_{16}H_{11}O_4N_2S \cdot C_6H_7N$ , gelbe Blättchen aus verd. A.

Die freie Säure des Chrysoins: Gewonnen durch Zers. einer sd. Lsg. von 100 g des reinen Na-Salzes in 500 ccm W. durch 300 ccm konz. HCl. Kleine, stahlgraue Krystalle von der Zus.  $C_{12}H_{10}O_6N_2S$ , swl. in k. W., die Löslichkeit wird durch geringe Mengen von Mineralsäure noch beträchtlich verringert, zers. wie die freie S. von Orange II, wenn auch weniger energisch, die Mineralsalze. —  $C_{12}H_9O_6N_2SNa \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ , das Na-Salz des Handels, braune, anscheinend trikline Blättchen aus W. — Das entsprechende K-,  $NH_4$ - und Ca-Salz krystallisiert ebenfalls mit  $2\frac{1}{2}$ , das Ba-, Mg-, Pb-, Zn-, Ferro- u. Cuprisalz mit 5 Mol. W., das Anilinsalz dagegen wasserfrei.

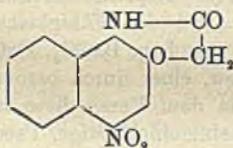
Die freie Säure des Krystallponceau: Die Abscheidung der freien S. gelang nach dem beim Orange II benutzten Verf. nicht und wurde schliesslich durch Zers. einer alkoh. Suspension des reinen Ca-Salzes mit der berechneten Menge  $H_2SO_4$  in der Siedehitze erreicht. Kleine, rote, braunrot reflektierende Nadeln aus mit wenig HCl versetztem, verd. A., Zus.  $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2 \cdot 9H_2O$ , sl. in W., die Löslichkeit wird durch Mineralsäuren nicht in dem Maße wie beim Orange II verringert, zers. gleichfalls u. sehr energisch die Mineralsalze. —  $C_{20}H_{12}O_7N_2S_2Na_2 \cdot 7H_2O$ , das Na-Salz des Handels, feine, braunrote Krystalle aus verd. A. — Das Ca-, Ba- und Ferrosalz krystallisiert ebenfalls mit  $7H_2O$ .

Die freien SS. der sulfurierten Oxyazofarbstoffe sind demnach energische SS., die in wss. Lsg. die Mineralsalze zu zers. vermögen. Bemerkenswert ist ferner, daß die verschiedenen Salze ein u. derselben Oxyazosulfosäure analoge krystallographische Eigenschaften besitzen. Die krystallographischen Unterss. wurden von Prof. OFFRET, Lyon, ausgeführt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 862—77. 5/10. Lyon. Lab. der Färberei von VULLIOD, ANCEL u. Co.) DÜSTERBEHN.

Fritz Spitzer, Über  $\beta$ -Naphtoxyessigsäure und einige ihrer Derivate. Die  $\beta$ -Naphtoxyessigsäure,  $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , erhielt der Vf. in besserer Ausbeute u. höherer Reinheit, als bisher erzielt worden, nach folgendem Verf.: Man löst 100 g  $\beta$ -Naphtol in 360 g Kalilauge (1 : 2), versetzt mit einer wss. Lsg. von 95 g Monochloressigsäure, verdünnt mit W. zu 2 l und erhitzt 4 Stdn. auf dem Wasserbade. Darauf fällt man in der Wärme durch Zusatz von 100 ccm Salzsäure (D. 1,19) die Naphtoxyessigsäure aus. In ganz reinem Zustande erhält man die S. durch Zerlegen des Ammonsalzes mit Salzsäure. Glänzende Prismen aus W., F.  $156^\circ$ ; mäsig l. in heißem W., ll. in A., Ä., Eg. In reinem Zustande nicht lichtempfindlich. Zur Überführung in die  $\alpha_1$ -Nitro- $\beta_1$ -naphtoxyessigsäure,  $C_{10}H_6(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , wurden 80 g Naphtoxyessigsäure in 250 ccm Eg. gelöst und mit 120 ccm Salpetersäure ( $41^\circ$  Bé.) unterhalb  $50^\circ$  vermischt. Beim Erkalten krystallisiert die Nitrosäure in gelben Nadeln aus. Swl. in W., leichter l. in Ä. und Bzl., sl. in h. A.; F.  $192^\circ$ . —

NH<sub>4</sub>-Salz. Rhombische Platten. — K·C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N + 1/2 H<sub>2</sub>O. — Na·C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N + H<sub>2</sub>O. — *Äthylester*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N. Gelbe Nadeln. F. 100°. — *Chlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NCl. Quadratische Platten. F. 94°; unl. in Lg. — *Amid*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Gelbe Nadeln. F. 189°. *Anilid*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Nadeln. F. 139°; ll. in A. — *Trinitro-β-naphthoxyessigsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Durch Nitrieren der Mononitrosäure in schwefelsaurer Lsg. Gelbliche Nadeln. F. 239–240° (unter Zers.), ll. in h. Eg. und h. W. — NH<sub>4</sub>·C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Gelbe Nadeln. — K·C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Gelbe Nadeln. — Na·C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. — *Äthylester*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Gelbe Nadeln. F. 227–228° (unter Zers.). — *Chlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Cl. Schwach gelbe Platten. F. 159–160° (unter Zers.). — *Amid*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Gelbe Krystalle. F. 221–222° (unter Zers.). — *Anilid*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Gelbe Blättchen und Nadeln. F. 232–233° (unter Zers.).

Durch Reduktion der Mononitronaphthoxyessigsäure mit SnCl<sub>2</sub> + HCl entsteht das *Anhydrid der α-Amido-β-naphthoxyessigsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N. Dasselbe bildet weiße Nadeln vom F. 217°. Leicht l. in Eg. und heißem A. Beim Erwärmen mit Kalilauge bildet sich ein in Nadelchen krystallisierendes K-Salz, das durch W. oder A. zers. wird. — Beim Kochen von α-Acetamino-β-naphthol mit Chloressigsäure und Kalilauge entsteht die *acetylierte α-Amido-β-naphthoxyessigsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N (wl. in A.), welche bei andauerndem Kochen das oben beschriebene Anhydrid (F. 217°) liefert. — Der *Äthylester der Acetaminonaphthoxyessigsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N, bildet Nadeln vom F. 128°. — Wenn das Anhydrid der Aminonaphthoxyessigsäure in essigsaurer



Lsg. mit salpetriger S. oder mit Salpetersäure behandelt wird, so entsteht das Anhydrid der *α-Nitro-α-amido-β-naphthoxyessigsäure* (siehe nebenstehende Formel). Gelbe Nadeln. F. ca. 290° (unter Zers.). Löslich in Eg., sonst wl. Die Verb. bildet saure u. neutrale Salze. — Na<sub>2</sub>·C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Gelbe Nadeln; wird durch verd. Salzsäure in ein saures

Na-Salz verwandelt; beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht die freie Säure. — K·C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> + 1 1/2 H<sub>2</sub>O. Rotgelbe Nadeln; wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3191–3205. 28/9. [15/8.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

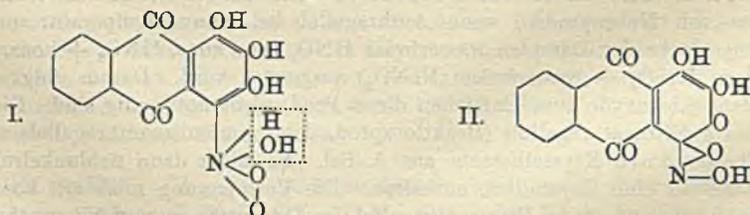
Max Bamberger und Fritz Böck, *Über Nitroverbindungen des Anthragallols*. II. Mitteilung. Die B. des in der ersten Abhandlung (Monatshefte f. Chemie 18. 283; C. 97. II. 617) beschriebenen Pseudonitroanthragallols erfolgt besser und ohne Auftreten von Nebenprodd., wenn Anthragallol bei Zimmertemperatur unter der Nitrierungsglocke den Dämpfen wasserfreier HNO<sub>3</sub> (aus konz. HNO<sub>3</sub> + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + wasserfreiem NaNO<sub>3</sub>) ausgesetzt wird. Daraus folgt gleichzeitig, daß Stickoxyde zum Entstehen dieses Prod. nicht notwendig sind. Die Reindarst. des α-Nitroanthragallols (Reaktionsprod. des Pseudonitroanthragallols mit W.) gelingt besser durch Krystallisation aus A.-Bzl. Es bildet dann tiefdunkelrubinrote Säulen, die ein Mol. Krystallbz. enthalten. Die Verbrennung muß mit besonderer Vorsicht geschehen, da α-Nitroanthragallol im Gegensatz zum β-Nitroanthragallol beim Erhitzen leicht Stickoxyde abgibt. — Durch Acetylierung des α-Nitroanthragallols mittels Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wurde ein *Triacetylderivat*, C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>, erhalten. Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid + Eg.), F. 233°.

Während durch Einw. von A. und W. auf Pseudonitroanthragallol α- und β-Nitroanthragallol entstehen, liefert Pseudonitroanthragallol beim Erhitzen mit höheren AA. — Propyla., Butyla., Glycerin etc. — Prodd., die keine Pseudonatur (Löslichkeit in W. mit violetter, in Pyridin mit stahlgrauer Farbe) mehr zeigen. Dagegen wird durch Erwärmen einer methylalkoh. Lsg. ein hellgelber Krystallkuchen von Pseudocharakter erhalten, der wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verb. nicht gereinigt werden konnte.

Bei der Einw. von konz. wss. HCl in der Wärme wird das rote Pseudonitroanthragallol unter Gasentw. in eine aus A. in langen, goldgelben Nadeln kryst. Verb. umgewandelt. (Verkohlt im Kapillarrohre, ohne zu schmelzen.) Dieselbe scheint mit  $\beta$ -Nitroanthragallol identisch zu sein, ist aber nicht chlorfrei zu erhalten. HBr und HJ liefern ebenfalls stabile Nitroprodd. mit verschiedenem Halogengehalt. Die wss. Halogenwasserstoffsäuren werden bei der Einw. auf Pseudonitroanthragallol teilweise oxydiert, und das frei werdende Halogen veranlaßt die B. von Substitutionsprodd., die durch Krystallisierung nicht von den Nitroprodd. der Hauptkr. getrennt werden können. — In der Absicht, das auftretende Halogen durch eine organische Substanz zu binden, liefsen Vff. eine konz. Lsg. von HCl in absol. A. auf den Pseudokörper einwirken. Die dabei entstehende Verb. (goldgelbe Nadeln aus A., F. 223°) erwies sich als *Monochloranthragallol*,  $C_{14}H_7O_5Cl$  (vgl. F. SLAMA, Inaug.-Dissert. Gießen 1899; C. 99. II. 967). — Beim Erwärmen von Pseudonitroanthragallol mit wasserfreier Ameisensäure wurde  $\alpha$ -Nitroanthragallol erhalten.

Pseudonitroanthragallol giebt mit Pyridin eine stahlblaue Lsg. Bei längerem Stehen, rasch beim Erwärmen, geht die Färbung über grün in rotbraun über. Diese Lsg. enthält ein *Pyridinsalz des Pseudonitroanthragallols*, das durch Versetzen einer Lsg. von Pseudonitroanthragallol in wasser- und alkoholfreiem Aceton mit Aceton-Pyridingemisch in indigblauen Krystalldrusen erhalten wird. Es entsteht auch direkt aus Pseudonitroanthragallol und trockenem Pyridindampf bei gewöhnlicher Temperatur. L. in W. und Pyridin, unl. in A., Ä., Bzl. Seine Zus. entspricht der Formel  $C_{14}H_8O_5 \cdot HNO_3 \cdot C_5H_5N$ . Aus der Existenz dieses Salzes und der Fähigkeit des Pseudonitroanthragallols, beim Erwärmen in alkoh. oder wss. Lsg.  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Ag_2CO_3$  zu zersetzen, schliefsen Vff. auf die Ggw. einer durch besonders saure Eigenschaften ausgezeichneten Hydroxylgruppe. Bei dem Vers., diese saure Hydroxylgruppe mittels Acetylchlorid zu acetylieren, wurde eine chlorhaltige, Pseudocharakter zeigende Verb. erhalten, die sich nicht unzers. umkrystallisieren läfst und deshalb nicht völlig rein erhalten werden konnte. Rote, schwach bläulich schimmernde Krystalle. Wl. in den gewöhnlichen Solvenzien mit gelber Farbe. Die Analysenzahlen entsprechen annähernd der Formel  $C_{14}H_{10}O_5NCl$ . Beim Erhitzen erfolgt von ca. 110° an Braunfärbung und Abspaltung von Acetylchlorid.

Vff. glauben, dafs die B. des Pseudonitroanthragallols unter Eintritt des gesamten Salpetersäuremoleküls erfolgt, und stellen die Formel I als wahrscheinliche



Konstitutionsformel auf. Durch Wasserabspaltung entstehen die stabilen Nitrokörper, und kann das  $\alpha$ -Prod. als Isonitrokörper (II.) aufgefaßt werden. (Monatshefte f. Chemie 22. 717—31. 24/9. [11/7.\*] Lab. f. allgem. Chemie an der techn. Hochschule Wien.)

ALEXANDER.

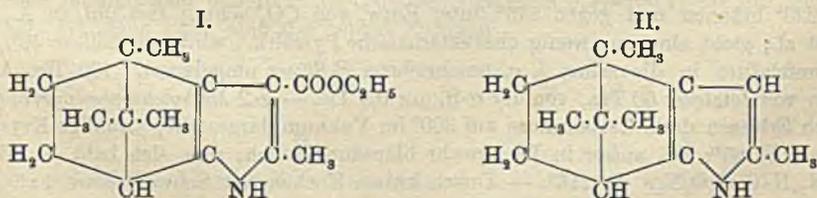
Max Bamberger und Fritz Böck, *Über Nitroverbindungen des Anthragallols*. III. Mitteilung. Da nach der von den Vff. für das Pseudonitroanthragallol aufgestellten Konstitutionsformel (vgl. vorsteh. Ref.) die drei Hydroxylgruppen durch den Eintritt des Salpetersäuremoleküls nicht berührt werden, wurde versucht, aus Anthragallolderivaten mit ganz oder teilweise substituierten Hydroxylgruppen ähnliche Pseudokörper zu erhalten.

Durch Einw. von rauchender  $\text{HNO}_3$  auf durch Eis und Kochsalz gekühltes Anthragallolamid,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OH})_2\text{NH}_2$  (vgl. GEORGIEVIC, Monatshefte f. Chemie 6. 754), wurde ein aus Eg. in orangegelben Nadeln kryst. Prod. erhalten. Wl. in den gewöhnlichen Solvenzien. L. in  $\text{KOH}$  und  $\text{NH}_3$  mit roter Farbe. Verpufft bei ca.  $180^\circ$ , ein Verhalten, das sich durch die erwartete Konstitution nicht begründen läßt. Das Prod. enthält mehr N, als der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_2\text{NO}_2$  entspricht. Weitere Unterss. sollen über die Natur dieses Verb. Aufklärung bringen.

Beim Auswaschen des früher (Monatshefte f. Chemie 18. 283; C. 97. II. 617) beschriebenen Nitrotribenzoylanthragallols mit W. war eine vorübergehende, violette Färbung des Filtrats beobachtet worden. Da diese Färbung auf der spurenweisen B. eines Pseudonitrotribenzoylanthragallols beruhen kann, versuchten Vff. ohne Erfolg, das Tribenzoylanthragallol einer trockenen Nitrierung zu unterwerfen. Dagegen wurde durch trockene Nitrierung des Triacetylanthragallols eine hochrote Substanz erhalten, die mit W. und Pyridin die Pseudofärbungen gab.

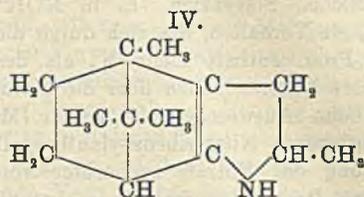
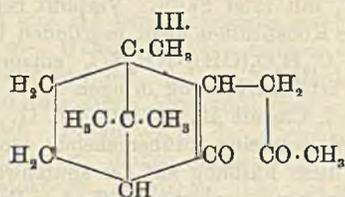
Durch Methylierung des Anthragallols mittels Dimethylsulfat wurde ein *Anthragalloldimethyläther*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\cdot\text{OH}(\text{OCH}_3)_2$ , erhalten. Gelbgrüne Nadeln (aus A.), F.  $160^\circ$ , l. in  $\text{KOH}$  mit roter Farbe. PERKIN u. HUMMEL (J. Chem. Soc. London 63. 1168) haben aus der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* zwei Anthragalloldimethyläther ( $\alpha$ , F.  $209^\circ$ ,  $\beta$ , F.  $225\text{--}227^\circ$ ) und ein drittes Isomere (F.  $212\text{--}213^\circ$ ) isoliert, von denen keines mit dem beschriebenen Dimethyläther übereinstimmt. Den Dimethyläther beabsichtigen Vff. fernerhin in den Trimethyläther oder ein Acetyl-derivat und dieses in einen Pseudokörper überzuführen. (Monatshefte f. Chemie 22. 732—36. 24/9. [11/7.\*] Lab. f. allgem. Chem. Techn. Hochschule Wien.) ALEXANDER.

P. Duden und D. Heynsius, *Über eine eigentümliche Aufspaltung des Pyrrolringes*. Während Furfuranderivate unter der Einw. von Mineralsäuren ziemlich leicht eine Aufspaltung des Ringes unter Rückbildung der  $\alpha,\gamma$ -Diketoverbb., aus denen sie hervorgegangen sind, erleiden, ist der Pyrrolring gegen SS. sehr widerstandsfähig. Dagegen werden nach CIAMICIAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1968; 23. 1787) gewisse Pyrrolabkömmlinge durch Hydroxylamin leicht aufgespalten unter B. von  $\alpha,\gamma$ -Diketonderivaten, doch ist die Leichtigkeit, mit welcher diese Spaltung eintritt, sehr abhängig von der Natur der Substituenten im Pyrrolring. — Es hat sich nun gezeigt, daß einige Pyrrolverb. der Camphergruppe von SS. ebenso leicht und glatt aufgespalten werden wie alkylierte Pyrrolbasen. — Der aus Aminocampher und Acetessigester in Ggw. von Na-Äthylat entstehende  $\alpha$ -2-Methylcamphenpyrrol-3-carbonsäureester (I.: DUDEN, LIEBIG'S Ann. 313. 25; C. 1900. II. 1017) ist nur schwer verseifbar; die aus ihm zu erhaltende  $\alpha$ -2-Methylcamphopyrrol-3-carbonsäure zerfällt durch Destillieren im Vakuum in  $\text{CO}_2$  und  $\alpha$ -2-Methylcamphenpyrrol (II.), welches

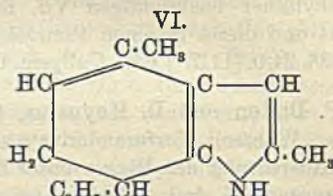
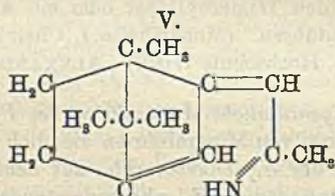


schon durch längeres Stehen seiner mineral-sauren Lsgg., sofort beim Erwärmen derselben, glatt aufgespalten wird unter B. von Ammoniak und Acetonylisocampher (III.; unter „Isocampher“ ist die [zur Zeit noch unbekannt] Verb. verstanden, welche aus dem gewöhnlichen Campher durch Vertauschung der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CO}$ -Gruppe hervorgeht). Der Acetonylisocampher ist alkaliunl., giebt keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk. u. erweist sich durch B. eines Disemicarbazons als Diketon; von Ammoniak wird er nicht in

die Verb. II. zurückverwandelt, sondern giebt mit demselben eine Imidverbindung,  $C_{13}H_{21}ON$ . — Die Reduktion des 2-Methylcamphenpyrrols mit Zinkstaub + Essigsäure führt leicht zum 2-Methylcamphenpyrrolin (IV.; ?), einer sekundären Base, die



gegen SS. völlig beständig ist. Durch letztere Rk. ist die Möglichkeit ausgeschlossen, daß das gegen SS. so empfindliche 2-Methylcamphenpyrrol ein Imid der Formel V. ist, daß sich mithin der Pyrrolring schon beim Destillieren der Carbonsäure geöffnet hat. — Die geringe Widerstandsfähigkeit des Pyrrolringes in Verb. II. erklärt sich vielmehr wie folgt: Der Ester I., sowie alle anderen, in Stellung 2 und 3 substituierten Camphenpyrrolerivate der  $\alpha$ -Reihe (vergl. l. c.) werden durch kurzes Erhitzen mit 40%ig. Schwefelsäure zu  $\beta$ -Verb. isomerisiert, welche, da sie ebenfalls echte Pyrrole sind, durch Sprengung der Kohlenstoffbrücke im Campherrest entstanden sein müssen. Das  $\beta$ -2-Methylcamphenpyrrol würde demnach die Formel VI. besitzen,

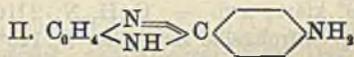


in welcher allerdings die Lage der Doppelbindung im Kohlenstoffring noch unsicher ist. Die Verb. der  $\beta$ -Reihe sind gegen SS. beständig. Dieser Unterschied von dem Verhalten der säureempfindlichen  $\alpha$ -Derivate erklärt sich dadurch, daß der Pyrrolring in den letzteren mit dem eigenartigen, durch Vereinigung zweier Pentamethylenringe entstandenen Campherrest, in den  $\beta$ -Derivaten dagegen mit dem weit einfacher konstituierten Cyclohexenring verkettet ist.

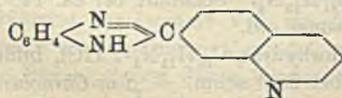
$\alpha$ -2-Methylcamphenpyrrol-3-carbonsäure,  $C_{14}H_{19}O_3N$ , wird durch 10-stündiges Kochen von 60 g ihres Äthylesters mit 120 g Ätznatron in wss.-alkoh. Lsg. dargestellt; hierbei bleibt allerdings noch etwa die Hälfte des Esters unverseift, doch führt längeres Kochen zu harzigen Prodd. Kleine Prismen aus Alkohol, die sich bei  $230^\circ$  bräunen und gegen  $246^\circ$  unter Entw. von  $CO_2$  schm.; fast unl. in Ä., W., sonst zl.; giebt eine nur wenig charakteristische Pyrrolrk.; wird von heißer 40%iger Schwefelsäure in die schon l. c. beschriebene  $\beta$ -Säure umgelagert. 100 Tle. Äther lösen von letzterer 60 Tle., von der  $\alpha$ -S. nur 0,5 Tle. —  $\alpha$ -2-Methylcamphenpyrrol (II.), durch Erhitzen der 3-Carbonsäure auf  $300^\circ$  im Vakuum dargestellt; strahlige Krystallmasse; F.  $65^\circ$ ; sll., aufer in Lg.; riecht blausäureähnlich; zers. sich bald. — Pikrat,  $C_{13}H_{19}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ . F.  $116^\circ$ . — Durch kurzes Kochen mit Schwefelsäure 1:5 geht die Base in Acetonylisocampher (III.) über; etwas dickfl. Öl von campherartigem Geruch; Kp.  $290$ – $291^\circ$  (korr.); mit Wasserdampf nur langsam flüchtig;  $D_4^{22}$  1,029;  $n_D^{22}$  = 1,485; Mol.-Refraktion 58,12. — Die beiden CO-Gruppen dieses Diketons besitzen sehr ungleiche Reaktionsfähigkeit, doch scheint das Carbonyl des Acetonrestes das reaktionsfähigere zu sein. — Disemicarbazon,  $C_{15}H_{23}O_2N_2$ . Mikrokrystallin. Pulver aus Eg. + W.; F.  $215^\circ$ . — Phenylhydrazon,  $C_{15}H_{20}ON_2$ . Silberglänzende Blättchen; F.  $128$ – $129^\circ$ . — p-Bromphenylhydrazon,  $C_{16}H_{25}ON_2Br$ . Prismen; F.  $154$

bis 156°. — Mit alkoh. Ammoniak reagiert der Acetylisocampher unter B. der *Iminoverbindung*,  $C_{15}H_{21}ON$  (vergl. KNORR, RABE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3803; C. 1901. I. 398); feine Stäbchen aus Äther; F. 151°; sublimiert leicht in wolligen Nadeln; zers. sich beim Kochen mit W. —  $\alpha$ -2-Methylcamphenpyrrolin (IV.) wird aus II. durch Reduktion mit Zinkstaub + Eg., neben etwa der gleichen Menge Acetylisocampher, erhalten; hellgelbes, stark basisches Öl; Kp. 246–248°; riecht schwach aromatisch. — Pikrat. Nadelchen aus A.; F. 200°. — Pt-Salz. Prismenförmige Krystalle; Zersetzungspunkt 210°. — Durch Einw. starker Schwefelsäure auf  $\alpha$ -2-Methylcamphenpyrrol bildet sich nicht nur die schon früher beschriebene  $\beta$ -Verbindung, sondern auch in kleinerer Menge ein zweites Isomeres, das  $\gamma$ -2-Methylcamphenpyrrol, welches sich völlig wie das  $\beta$ -Derivat verhält und von letzterem nur durch die Lage der Doppelbindung im Cyklohexenring verschieden sein dürfte. Krystalle aus Lg.; F. 43–44°; wird durch Wasserdampf aus neutraler, saurer oder alkal. Fl. leicht abgetrieben; giebt die Pyrrolrk. sehr schön. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3054–62. 28/9. [15/8.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

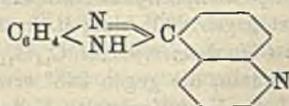
Bol. Miklaszewski und St. von Niementowski, *Vergleichende Studien der drei isomeren  $\beta$ -Aminophenylbenzimidazole*. (VII. Mitteilung zur Kenntnis der Anhydroverbindungen von St. von Niementowski.) Das  $\beta$ -m-Aminophenylbenzimidazol (Formel I.) und das  $\beta$ -p-Aminophenylbenzimidazol (Formel II.) werden analog



der früher beschriebenen o-Verb. aus den entsprechenden Nitrobenz-o-nitraniliden gewonnen. Es sind farblose, kristallinische, in organischen Mitteln ll. Körper; mit 2 Äquivalenten Säure bilden sie beständige, kristallisierende Salze; die Chlorhydrate sind in konz. Salzsäure wl. Die Acetyl- u. die Benzoylderivate sind in organischen Mitteln swl. Die mit  $CS_2$  entstehenden dibenzimidazolierten Thioharnstoffe sind gelbe, in Alkalien ll. Körper; aus den alkal. Lsgg. werden die Harnstoffe nicht unverändert wieder gewonnen; möglicherweise werden sie in die entsprechenden Senföle umgewandelt. Alle drei Aminophenylbenzimidazole sind in stark saurer Lsg. bei 0° diazotierbar. Die Diazoverbb. sind mit  $\beta$ -Naphtol zu roten, alkalilöslichen Azofarbstoffen kombinierbar. Durch Reduktion der Diazoverbb. mit  $SnCl_2$  u. Salzsäure entstehen die gelbgefärbten Hydrazine. Diese l. sich in SS. und in konz. Alkalien; in organischen Mitteln sind sie swl.; sie reduzieren Ag-Lsg., aber nicht FEHLING'sche Lösung; mit Aldehyden, Ketonen und Ketocarbonsäuren vereinigen sie sich unter Hydranonbildung. Wie früher aus dem o-Aminophenylbenzimidazol haben die Vf. aus dem m- und dem p-Derivat die Chinobenzimidazole dargestellt; für das aus der m-Verb. erhaltene Prod. sind die beiden Formeln:



und



zu berücksichtigen, zwischen denen vorläufig nicht entschieden werden kann.

*m*-Nitrobenz-o-nitranilid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und o-Nitranilin. Hellgelbe, wollige Nadeln; F. 138°; ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl.; schwerer l. in Toluol u. Ä. —  $\beta$ -m-Aminophenylbenzimidazol,  $C_{13}H_{11}N_3$ . Hellgelbe Stäbchen; F. 251–252°; ll. in A., Aceton; wl. in Ä., Chlf., Bzl. —  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ . Prismatische Krystalle; F. 328°; zwl. in A. —  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$ . Nadeln; F. 265–270° (unter Zers.); wl. in A. und W. — *p*-Nitrobenz-o-nitranilid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Hellgelbe Nadeln; F. 216°; swl.; am besten l. in

Eg. und Aceton; in Alkalien schon in der Kälte l. —  $\beta$ -*p*-Aminophenylbenzimidazol,  $C_{13}H_{11}N_3$ . Farblose Stäbchen; F. 240°; ll. in A. und Aceton, wl. in Chlf., Bzl. —  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ . Nadeln; F. 348° (Zers.); die alkoholische Lsg. fluoresziert blau. —  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$ . F. 215—230° (unter Zers.); zwl. in A., ll. in W. —  $\beta$ -*m*-Acetaminophenylbenzimidazol,  $C_{15}H_{13}ON_3$ . Nadeln aus A., F. 288°; swl. in Bzl. und Toluol. —  $\beta$ -*p*-Acetaminophenylbenzimidazol,  $C_{15}H_{13}ON_3$ . Nadeln aus A., F. 299°. —  $\beta$ -*m*-Benzoylaminophenylbenzimidazol,  $C_{20}H_{16}ON_3$ . Derbe Krystalle; F. 139° (Zers.). —  $\beta$ -*p*-Benzoylaminophenylbenzimidazol,  $C_{20}H_{16}ON_3$ . Nadeln aus A.; F. 333°; unl. in Ä. — Thioharnstoff des  $\beta$ -*m*-Aminophenylbenzimidazols,  $C_{27}H_{20}N_6S$ . Gelb durchscheinende, amorphe M.; F. 263° (unter Schwärzung); l. in A., Aceton, Eg. — Thioharnstoff des  $\beta$ -*p*-Aminophenylbenzimidazols,  $C_{27}H_{20}N_6S$ . Stäbchen. F. 236—237° (unter Zers.).

$\beta$ -Naphthol- $\beta$ -*o*-azophenylbenzimidazol,  $C_{23}H_{16}ON_4$ . Ziegelrote Nadeln; F. 272°; l. in organischen Mitteln; in NaOH mit orangeroter Farbe l. —  $\beta$ -Naphthol- $\beta$ -*m*-azophenylbenzimidazol,  $C_{23}H_{16}ON_4$ . Undeutlich krystallinisch; F. 156—157°; wl. in organischen Mitteln; in Alkalien mit roter Farbe l. —  $\beta$ -Naphthol- $\beta$ -*p*-azophenylbenzimidazol,  $C_{23}H_{16}ON_4$ . Rote Nadeln aus Eg.; F. 297—298°; wl.

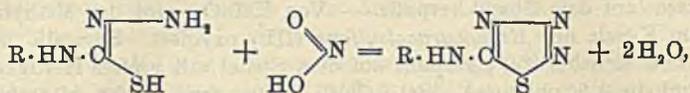
$\beta$ -*o*-Hydraxinphenylbenzimidazol,  $C_{23}H_{12}N_4$ . Rhombische Tafeln (aus A.), F. 182° (Zers.), ll. in A., Chlf., Aceton. —  $C_{13}H_{11}N_4 \cdot 2HCl$ . Gelbe Nadeln; F. 248°. —  $C_{13}H_{11}N_4 \cdot 2HNO_3$ . Braune Prismen; F. 136° (Zers.). —  $\beta$ -*m*-Hydraxinphenylbenzimidazol,  $C_{18}H_{13}N_4$ . Gelbe Blätter; schm. bei 245° zu einer trüben Fl., die sich bei ca. 258° klärt; zwl. —  $C_{13}H_{11}N_4 \cdot 2HCl$ , F. 256—257°; zwl. in A. —  $C_{13}H_{11}N_4 \cdot 2HNO_3$ . Strohgelbe Krystalle, F. 145° (Zers.). —  $\beta$ -*p*-Hydraxinphenylbenzimidazol,  $C_{13}H_{11}N_4$ . Gelbe Warzen; F. 305° (Zers.); zwl. in A. und Eg. —  $C_{13}H_{11}N_4 \cdot 2HCl$ . Nadeln. F. 190—191°.

$\beta$ -*o*-Benzaldehydphenylbenzimidazolhydraxon,  $C_{19}H_9N_2 \cdot NH : CH \cdot C_6H_5$ . Undeutlich krystallinisch. F. 180° (Zers.); mäfsig lösl. in A., sonst swl. —  $\beta$ -*m*-Benzaldehydphenylbenzimidazolhydraxon,  $C_{20}H_{11}N_4$ . Gelbe Krystalle; erweicht gegen 170°, fängt gegen 200° an zu schäumen, fließt klar gegen 270°; zwl. in organischen Mitteln.

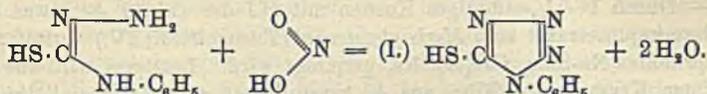
$\beta$ -*p*-Benzaldehydphenylbenzimidazolhydraxon,  $C_{20}H_{11}N_4$ . Gelb, undeutlich krystallinisch; erweicht gegen 100°, zers. sich bei 120°; zwl. —  $\beta$ -*o*-Pyrotraubensäurephenylbenzimidazolhydraxon,  $C_{13}H_9N_2 \cdot NH : N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Zers. sich von 120 bis 180°; ll. in A. u. Eg., sonst wl. —  $\beta$ -*m*-Pyrotraubensäurephenylbenzimidazolhydraxon, Nadeln aus A.; erweicht bei 184°, schm. bei 195° unter Aufschäumen; l. in A. und Eg. —  $\beta$ -*p*-Pyrotraubensäurephenylbenzimidazolhydraxon,  $C_{13}H_9N_2 \cdot NH : N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Gelbe Nadeln; erweicht bei 193°, schmilzt bei 220° unter Zers.; ll. in Eg., sonst swl. —  $\beta$ -*o*-Acetophenonphenylbenzimidazolhydraxon,  $C_{13}H_9N_2 \cdot NH : N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Hellgelbe Säulen; erweicht bei 102°, schm. gegen 135°; wl. —  $\beta$ -*m*-Acetophenonphenylbenzimidazolhydraxon,  $C_{21}H_{18}N_4$ . Hellgelb, undeutlich krystallinisch, schäumt gegen 180° auf und fließt gegen 250° klar; l. in A. und Eg., sonst swl. —  $\beta$ -*p*-Acetophenonphenylbenzimidazolhydraxon,  $C_{21}H_{18}N_4$ . Schäumt bei ca. 148°, fließt aber erst gegen 260° klar; ll. in A. und Eg., sonst swl.

$\beta$ -*o*-Chinobenzimidazol,  $C_{16}H_{11}N_3$ . Das Chlorhydrat,  $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ , bildet hellgraue Nadeln, die gegen 248° erweichen und bei 260° schm. —  $\beta$ -*m*-Chinobenzimidazol,  $C_{16}H_{11}N_3$ . Verästelte Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, die bei 100—105° erweichen und bei 135—136° schm.; wl. in Ä., sonst ll. —  $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ . Hellgraue Nadeln, die bei 229° erweichen und bei 236° schm.; wl. in A. —  $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$ . Braune Nadeln; F. 196° (unter Aufschäumen). —  $\beta$ -*p*-Chinobenzimidazol,  $C_{16}H_{11}N_3$ . Hellgraue Nadeln mit 1  $H_2O$ , welche bei 105° schm.; dann wieder erstarren und bei 215° wiederum schm. Aus Bzl. krystallisieren wasserfreie Blättchen vom F. 218°; wl. in Bzl. und Ä., sonst ll. —  $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ . Blättchen, F. 180 bis 181°. —  $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$ . Blättchen, F. 223—224° (unter Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2953—74. 28/9. [13/8.] Lemberg. Techn. Hochschule.) PRAGER.

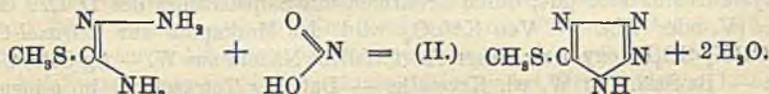
M. Freund und Th. Paradies, *Zur Kenntnis des Tetrazols*. Bei der Einw. von salpetriger S. auf Thiosemicarbazid, sowie dessen 4-Methyl-, 4-Äthyl- und 4-Allylderivat entstehen Aminotriazolsulfole:



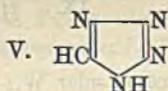
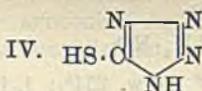
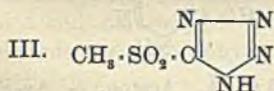
während aus dem 4-Phenylthiosemicarbazid bei der gleichen Rk. sich das N-Phenylmerkaptotetrazol bildet:



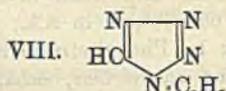
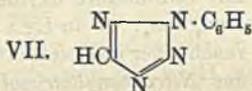
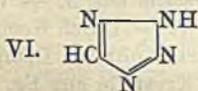
Schützt man die Merkapto-Gruppe des Thiosemicarbazids in geeigneter Weise, z. B. durch Methylieren, so erhält man bei der Einw. von salpetriger S. glatt ein Methylmerkaptotetrazol (II.):



Letzteres liefert bei der Oxydation das entsprechende Sulfon (III.) u. wird von HJ zu dem zugehörigen Merkaptan (IV.) verseift, aus welchem durch Oxydation nach dem Verf. von WOHL und MARCKWALD die SH-Gruppe unter B. von Tetrazol (V.) entfernt werden kann. Die so gewonnene Base erwies sich mit der von BLADIN



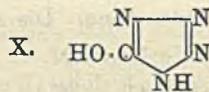
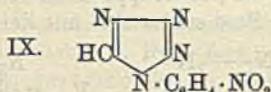
beschriebenen identisch. — Verss., die tautomere Form VI. des Tetrazols zu fassen, blieben vergeblich; dagegen gelang es, ein mit dem von BLADIN aus dem Dicyanphenylhydrazin dargestellten N-Phenyltetrazol (VII.) isomeres N-Phenylderivat (VIII.)



zu erhalten, und zwar auf folgendem Wege: Phenylsenföf und Hydrazin wurden zu 4-Phenylthiosemicarbazid,  $NH_2 \cdot N : C(SH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ , vereinigt, welches mit salpetriger Säure das Phenylmerkaptotetrazol (I.) liefert. Oxydiert man letzteres mit Chromsäure, so entsteht glatt die schön krystallisierende, bei 65–66° schm. Verb. VIII., während das Isomere VII. ein sich leicht zers. Öl ist. — Die Annahme, daß das Tetrazol eine tautomere Verb. ist, wird auch durch die Thatsache bestätigt, daß das neue Phenyltetrazol durch Nitrieren, Reduktion des Nitrokörpers und Oxydation des gewonnenen Aminophenyltetrazols ebenfalls das BLADIN'sche Tetrazol lieferte.

Durch etwa  $\frac{3}{4}$ -stündiges Kochen äquimolekularer Mengen Thiosemicarbazid u. Jodmethyl in völlig wasserfreiem A. entstand *S-Methylthiosemicarbazidjodhydrat*,  $CH_3N_3S(CH_3) \cdot HJ$ , zu 90% der Theorie; Krystalle aus A., die bei 136° sintern und bei 140° schm.; sll. in W. — Löst man das analoge Chlorhydrat mit der berechneten Menge Nitrit unter Kühlung in W. u. fügt Normalsalzsäure hinzu, so krystallisiert beim Eindampfen *Methylmerkaptothiazol* (II.) in zolllangen, rhombischen Prismen aus, die bei 144° sintern und bei 151° unter Zers. schm. — Die gleiche Verb. ist auch aus dem Acetonthiosemicarbazon erhältlich; sie besitzt saure Eigenschaften u. liefert

mit Silbernitrat ein Salz  $C_2H_3N_4S_2Ag$ , das sich im Schmelzröhrchen bei  $260^\circ$  noch nicht verändert, beim Erhitzen auf dem Spatel jedoch lebhaft verpufft. — Das Cu-Salz,  $(C_2H_3N_4S)_2Cu$ , fällt als grüner Nd. aus, der sich oberhalb  $230^\circ$  entfärbt und beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft. — Von  $KMnO_4$  wird das Methylmerkaptotetrazol zum K-Salz des *Methyltetrazolsulfons* (III.) oxydiert. Krystalle aus W. + A. + Ä.; zers. sich bei  $250^\circ$ ; verpufft auf dem Spatel mit großer Heftigkeit; sl. in W.; fast unl. in A.; unl. in Ä., Bzl., Chlf. — Das freie Sulfon hinterbleibt beim Einengen der alkoh. Lsg. in derben Krystallen, bezw. eisblumenartigen Gebilden; sintert bei  $110^\circ$  und ist bei  $120^\circ$  völlig geschm.; sl. — Ag-Salz,  $C_2H_3O_3N_4S_2Ag$ . Amorph. — Durch 1— $1\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit HJ der D. 2,0 + etwas Eg. wird das Methylmerkaptotetrazol zum *Merkaptotetrazol* (*Tetrazolthiol*; IV.) verseift; welches über sein primäres Na-Salz,  $CH_4N_4SNa$ , gereinigt wird. Letzteres wird aus A. durch Ä. in schönen Krystallen gefällt; aus A. krystallisiert es mit Krystallalkohol, aus W. mit  $1\frac{1}{2} H_2O$ ; sl. in W.; zwl. in absol. A.; die wss. Lsg. reagiert stark sauer. — Das freie Merkaptan scheidet sich aus A. in Nadeln ab; F.  $205^\circ$  unter Zers.; sl. in Ä.; ll. in W., AA., Essigester; fast unl. in Bzl., Chlf.; das Ag-, Pb-, Hg- und Ba-Salz krystallisieren sehr gut; durch Erwärmen mit Salpetersäure der D. 1,12 entsteht *Tetrazol* (V. oder VI.). — Von  $KMnO_4$  wird das Merkaptan zur *Tetrazol-C-sulfosäure*,  $CHN_4 \cdot SO_3H$ , oxydiert; äußerst zerfliessliche Nadeln aus W. — Ag-Salz,  $C_2AgN_4 \cdot SO_3Ag$ . — Ba-Salz. In W. wl. Krystalle. — Dafs der Tetrazolring in seinem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Benzolring aufweist, ergibt sich auch daraus, dafs diese Sulfosäure beim kurzen Verschmelzen mit Ätzkali — allerdings mit sehr geringer Ausbeute — das zugehörige Phenol, das *Tetrazolol* (X.) liefert. Krystalle



aus Aceton oder W.; F.  $250^\circ$  (bezw.  $254^\circ$ ); l. in W., AA., Ä., Aceton. — Ag-Salz,  $C_2AgN_4 \cdot OAg$ . Weisse M., die gegen Stofs und Schlag indifferent ist, beim Erhitzen aber äußerst heftig explodiert. — Behufs Gewinnung des *Phenyltetrazols* (VIII.) wurde aus 4-Phenylthiosemicarbazid mit salpetriger S. Phenylmerkaptotetrazol (I.) bereitet und dann in Eg.-Lsg. mit Chromsäure oxydiert; Krystalle aus A. + W.; F.  $65-66^\circ$ ; ll. in AA., Chlf., Aceton, Bzl.; wl. in Lg.; unl. in W. — Durch Kochen von 1 g Phenyltetrazol mit 10 g rauchender Salpetersäure, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, erhält man das *Nitrophenyltetrazol* (IX.); Krystalle aus Eg. + wenig W.; F.  $205^\circ$  unter Zers.; sl. in Aceton; weniger ll. in AA.; wl. in Bzl., Ä.; unl. in W., Lg. — Wird von  $SnCl_2$  + HCl zum *Aminophenyltetrazol*,  $CHN_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , reduziert; verfilzte Nadeln aus W.; F.  $155^\circ$ ; wird von  $KMnO_4$  in verd. schwefelsaurer Lsg. zum *Tetrazol* vom F.  $155^\circ$  oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3110 bis 3122. 28/9. [14/8.] Chem. Lab. d. physikal. Vereins. Frankfurt a. M.) STELZNER.

**Hans Molisch und Guido Goldschmiedt, Über das Scutellarin, einen neuen Körper bei Scutellaria und anderen Labiaten.** I. Phytochemische Beobachtungen über das Scutellarin von HANS MOLISCH. Beim Kochen der Blätter von *Scutellaria altissima* L. mit  $1\%$ ig. HCl bedeckt sich besonders die Unterseite mit weissen Flecken, die sich u. Mkr. als Krystallaggregate erweisen. Aus dem wss. Extrakte der frisch gepflückten Blätter werden durch 1— $2\%$ ige HCl reichlich hell- oder goldgelbe Krystalle ausgefällt. Vf. nennt diesen Körper *Scutellarin*. Derselbe ist ll. in  $NH_3$ ,  $Na_2CO_3$ , KOH, giebt mit alkal. Substanzen Gelbfärbung, wird durch HCl aus der gelben, ammoniakal. Lsg. kryst. ausgefällt. Die alkoh. Lsg. wird durch  $FeCl_3$  grün gefärbt. Die trockenen oder wenig befeuchteten Krystalle werden durch Barytwasser rostrot gefärbt. Die Färbung wird an der Luft nach kurzer Zeit, durch

Brom-, Chlor- oder Jodwasser sofort grün. Letztere Rk. dient zum mikrochem. Nachweis des Scutellarins. Das Scutellarin ist hauptsächlich in der Oberhaut des Laubblattes, in geringer Menge in Wurzel, Stengel u. Blüte enthalten. Es wurde in allen untersuchten Scutellariaarten, von anderen Labiäten bei Galeopsis Tetrahit L. u. Teucrium Chamaedrys L. gefunden.

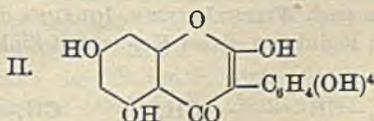
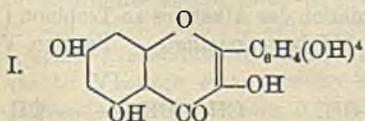
II. Chemische Untersuchung des wässerigen Extraktes von Scutellaria altissima von GUIDO GOLDSCHMIEDT. Blätter und Blüten von Scutellaria altissima wurden mit der zehnfachen Menge W. extrahiert und das filtrierte Extrakt mit 1% seines Volums konz. HCl versetzt. Der nach 12-stündigem Stehen entstandene hellgelbe bis rehbraune Nd. ist rohes Scutellarin. Die Ausbeuten aus drei verschiedenen Ernten betragen 0,84%, 0,97%, 0,62% der angewandten, frischen Pflanzenteile. Aus den sauren Filtraten wurden durch Konzentration noch zwei SS., F. 133° u. Sublimationspunkt 190—200°, F. (im geschlossenen Röhrchen) 289—290° isoliert. Erstere erwies sich als Zimmtsäure, letztere als Fumarsäure.

Das Scutellarin,  $C_{31}H_{20}O_{12} + 2\frac{1}{2}H_2O$ , bildet strohgelbe Nadelchen (aus viel A.). Wird beim Erhitzen im Kapillarrohre dunkel, ist aber bei 310° noch fl. Swl. in den meisten organ. Solvenzien, l. in h. Eg. Die alkoh. Lsg. giebt mit Bleiacetat roten Nd., mit  $FeCl_3$  intensiv grüne, beim Erwärmen rote Färbung. Alkoh. KOH oder NaOH, Barytw. sowie Alkaliacetate fällen rotgelbe, an der Luft spinatgrün werdende Ndd. Auf Zusatz eines Oxydationsmittels erfolgt sofort Grünfärbung. L. mit tiefgelber Farbe in wss. Laugen,  $NH_3$  u. den Alkalicarbonaten. Wird aus diesen Lsgg. durch SS. wieder ausgefällt. L. in konz.  $H_2SO_4$  in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit roter Farbe ohne Fluoreszenz. Aus der Lsg. oder Suspension in h. Eg. werden durch rauchende HCl, HBr u. konz.  $H_2SO_4$  tiefgelbe bis orangegelbe, kryst. Salze ausgefällt, die durch W. unter Abspaltung der S. zers. werden. Die Lsg. in wss. Alkali reduziert in der Wärme ammoniak.  $AgNO_3$ -Lsg. u. FEHLING'sche Lsg. Giebt mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat ein weißes Acetylprodukt, F. 267° (unter Zers.).

Das Scutellarin erinnert in seinen Rkk. an die natürlichen gelben Farbstoffe, die Flavonabkömmlinge. Seine Formel,  $C_{31}H_{20}O_{12}$ , unterscheidet sich von der des Quercitrins nur um 2 Atome H. Vf. versuchte deshalb, um zu ermitteln, ob das Scutellarin ebenfalls ein Glucosid ist, dasselbe mittels  $H_2SO_4$  zu spalten. Die Spaltung gelang weder mit stark verd., noch mit 10%ig.  $H_2SO_4$ . Auch die MOLISCH'sche Rk. gab nicht die für Zuckerarten charakteristische Violettfärbung.

Durch Schmelzen von Scutellarin mit KOH wurde p-Oxybenzoësäure und eine über  $H_2SO_4$  in großen Blättern kryst. Substanz erhalten, die wegen der zu geringen Ausbeute nicht identifiziert werden konnte.

Wird Scutellarin in eisessigs. Lsg. durch konz.  $H_2SO_4$  in die Schwefelsäureverb. übergeführt u. diese durch W. zerlegt, so entsteht eine Verb. von geringerem Mol.-Gew., das Scutellarein. Dieselbe Verb. entsteht durch Einw. 30—40%ig.  $H_2SO_4$  auf Scutellarin. Ihre Zus. entspricht der Formel  $C_{15}H_{10}O_6$ . F. oberhalb 300°. L. in A., in KOH mit gelber Farbe. Die alkoh. Lsg. giebt mit  $FeCl_3$  rotbraune, mit Barytw. smaragdgrüne Färbung, Bleiacetat giebt gelbroten Nd. Bei der Spaltung des Scutellareins durch schmelzendes KOH wurde p-Oxybenzoësäure u. eine kryst. Verb. erhalten, die deutlich die Phloroglucinrk. giebt. — Vf. hält das Scutellarein

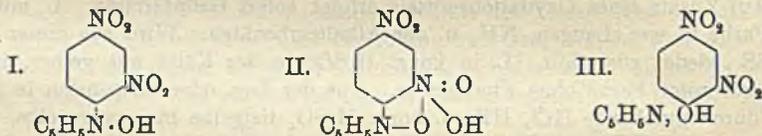


für ein Derivat des Flavons. Von den Flavonabkömmlingen der Formel  $C_{15}H_{10}O_6$  wird nur das Kämpherol (vergl. PERKIN u. WILKINSON, Proceedings Chem. Soc. 16.

182; C. 1900. II. 1279) durch Alkalien in Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure gespalten. Dasselbe ist aber mit Scutellarein nicht identisch. Da Kämpferol 1,3,4'-Flavonol (I) ist, könnte dem Scutellarein der Kern eines  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -pyrons zu Grunde liegen, wonach demselben die Formel (II.) zukommen müßte. (Monatshefte f. Chemie 22. 679—99. 24/9. [13/6.\*] Pflanzenphysiolog. Inst. u. chem. Lab. der Dtsch. Univ. Prag.)

ALEXANDER.

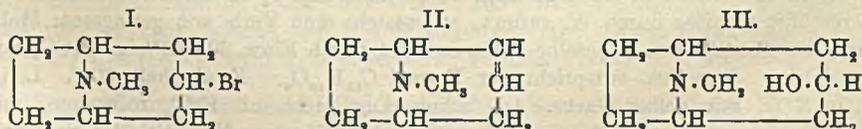
L. Spiegel, *Dinitrophenylpyridinchlorid und sein Alkaliumwandlungsprodukt*. Das 2,4-Dinitrophenylpyridinchlorid,  $C_6H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot Cl$ , entsteht durch Addition von 2,4-Dinitrochlorbenzol an Pyridin (VONGERICHTEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2571; C. 99. II. 967; Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2834; C. 99. II. 1054; GAIL, Dissertation, Marburg 1899.) Mit Alkalien liefert es primär einen braunen Nd. (das Hydroxyd; I.), welcher aber alsbald in eine rote Substanz übergeht, die VONGERICHTEN für ein Anhydrid, der Vf. für ein Nitrosophenolderivat u. GAIL für das Umlagerungsprod. II. angesehen hat. — Wie sich jetzt herausstellte, ist diese rote Substanz, welche die LIEBERMANN'sche Rk. nicht zeigt u. auch bei dem Vers., in ihr nach CLAUSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 889; C. 1901. I. 1118) mittels Phenylhydrazin Nitrosogruppen nachzuweisen, ein negatives Resultat gab, nichts anderes als das *Pyridinsalz des 2,4-Dinitrophenols* (III.); denn durch 1—2-stündiges



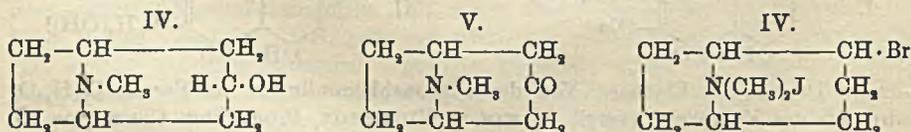
Kochen mit A. lieferte sie 2,4-Dinitrophenoläthyläther,  $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot OC_2H_5$ . Farblose Nadeln aus viel W.; F. 86,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3021—24. 28/9. [15/8.] Pharmakolog. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

Richard Willstätter, *Umwandlung von Tropidin in Tropin*. Da WILLSTÄTTER und IGLAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1171; C. 1900. I. 1164) die Angaben LADENBURG's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1780. 2235), sowie das DRP. 69090 der Höchster Farbwerke über die Umwandlung von Tropidin in Tropin mittels HBr, bezw. Alkalilauge nicht bestätigen konnten, war die Synthese des Atropins bislang eine unvollständige. Diese Lücke ist jetzt durch die Beobachtung ausgefüllt worden, daß das *Tropidinhydrobromid* ( $\beta$ -Bromtropin; I.) bei dreistündigem Erhitzen mit der sechsfachen Menge 10%ig. Schwefelsäure auf 200—210° ein Gemisch von *Tropidin* (II.) u.  $\psi$ -*Tropin* (III.) liefert. Durch Umkrystallisieren des Prod. aus Bzl.-Lg.,



sowie Ä. wurde das  $\psi$ -Tropin rein erhalten; F. 108—108,5°; Kp. 240—241° (korr.). Die Umwandlung des  $\psi$ -Tropins in das geometrisch-isomere *Tropin* (IV.) wurde dann nach WILLSTÄTTER u. IGLAUER durch Oxydation des Alkamins zu Tropinon (V.) und Reduktion dieses Ketons mit Zinkstaub + HJ bewerkstelligt. — Bei den Vor-





Prismen. — Das Cu-Salz scheidet sich aus W. in tiefblauen, rhombenförmigen Blättchen der Zus.  $(C_6H_{10}O_2N)_2Cu + 3H_2O$  ab, die bei  $105^\circ$  noch nicht wasserfrei werden u. bei  $120^\circ$  anfangen, sich zu zers.; beim Kochen mit A. wandeln sich die Krystalle in einen sehr voluminösen, dichten Brei hellblauer, seidenglänzender, in A. zwl. Nadelchen der Formel  $(C_6H_{10}O_2N)_2Cu + C_2H_6 \cdot OH$  um, die den A. bei  $105^\circ$  rasch abgeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3166–71. 28/9. [14/8.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

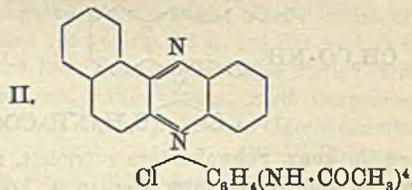
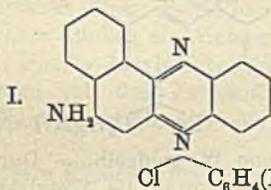
E. Jungfleisch u. E. Léger, *Über das Hydrocinchonin*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 877–80. 5/10. — C. 1901. I. 702.) HESSE.

E. Jungfleisch u. E. Léger, *Über das Cinchonin*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 880–84. 5/10. — C. 1901. I. 1010.) HESSE.

F. Kehrman u. G. Steiner, *Über zwei neue Nitroaminodiphenylamine*. Darstellung des 2-Nitro-3'-aminodiphenylamins,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . 25 g o-Nitrochlorbenzol werden mit dem gleichen Gewicht Na-Acetat innig gemischt, dann wird in die in einer  $CO_2$ -Atmosphäre auf  $170$ – $180^\circ$  erhitzte Schmelze portionsweise m-Phenylendiamin eingetragen. Das nach 6–7 Stdn. tief dunkelgelbbraun gefärbte Prod. wird, eventuell nach Zusatz von etwas A., mit Salzsäure angesäuert und durch Wasserdampf von unverändertem Chlornitrobenzol befreit. Dann wird mit Ammoniak übersättigt, der Nd. mit W. gewaschen und mit Ä. extrahiert. Die gelbroten äther. Lsgg. werden eingedampft, der Rückstand in A. kurze Zeit mit Tierkohle gekocht und das Filtrat konz. Rote Nadeln aus A.; F.  $112^\circ$ ; ll. in A., Eg., Ä., Bzl.; in viel sd. W. mit orangefarbener Farbe l. — Aus der Mutterlauge fällt Schwefelsäure das Sulfat; dicke, gelbbraune Prismen oder dünne, gelbe Nadeln aus A.; ll. in sd. W., A. — Durch Erwärmen mit konz. salzsaurer  $SnCl_2$ -Lsg. wird das Nitroamin zum 2,3'-Diaminodiphenylamin,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , reduziert. — Chlorhydrat. Zolllänge, konzentrisch gruppierte Nadeln aus W. und konz. Salzsäure; all. in W., A.; färbt sich am Licht langsam rosenrot. — Die bei  $150$ – $160^\circ$  analog aus 15 g Nitrochlorbenzol, 5 g o-Phenylendiamin u. 15 g Na-Acetat in einer  $CO_2$ -Atmosphäre gewonnene Schmelze wurde nach 5 Stdn. mit A. angerührt u. durch Wasserdampf von A. und unverändertem Nitrochlorbenzol befreit. — Das Gemisch enthielt, neben der gemischten Nitroaminoverb., viel durch Oxydation des o-Phenylendiamins entstandenes Diaminophenazin und Fluorindin; als es in wenig A. gel., mit Salzsäure versetzt, mit viel W. verd. und ausgeäthert wurde, blieb das Diaminophenazin gel. Aus der alkoh. Lsg. des Ätherrückstandes fällte Schwefelsäure das Fluorindin als Sulfat; aus dem Filtrat liefs sich das 2-Nitro-2'-aminodiphenylamin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , durch Ammoniak nur in sehr kleiner Menge abscheiden; gelbrote Nadeln aus viel W.; F.  $103^\circ$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3089–92. 28/9. [Jul.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

F. Kehrman u. Emil Ott, *Über das 14. Isomere des Rosindulins*. Unter den bisher bekannten 13 Isomeren des Rosindulins befand sich noch keines, das in der N-Phenylgruppe amidirt ist; zu einem derartigen Farbstoff hofften die Vf. durch Kondensation der 2,2', 2,3'- oder 2,4'-Diaminodiphenylamine (vergl. das vorstehende Ref.) mit  $\beta$ -Naphtochinon zu gelangen. Da bei dieser Rk. keine befriedigenden Ausbeuten zu erzielen waren, wurde das  $\beta$ -Naphtochinon durch sein 4-Aminoderivat ersetzt. Die Umsetzung erfolgte nunmehr glatt, u. da es gelang, unter geeigneten Bedingungen nur die Aminogruppe des Phenylkernes zu acetylieren u. dann durch Entamidieren die freie  $NH_2$ -Gruppe zu entfernen, so liefsen sich auf diesem Wege 2 neue Isomere des Rosindulins gewinnen (vergl. auch das folgende Ref.). — Durch Reduktion des 2,4'-Dinitrodiphenylamins vom F.  $211,5^\circ$  mit  $SnCl_2$  + alkoh. Salz-

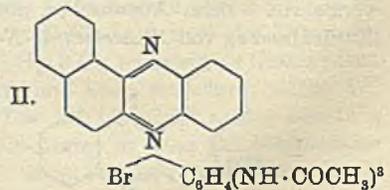
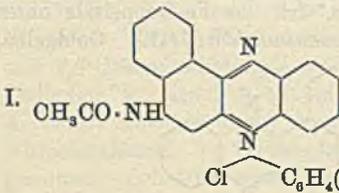
säure entstand das Dichlorhydrat des *2,4'-Diaminodiphenylamins*,  $C_{12}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$ . Nadeln oder Prismen, die sich am Licht bald violett färben. — Durch Kochen von 1 Mol.-Gew. des Salzes mit  $1\frac{1}{4}$  Mol.-Gew. 4-Amino-1,2-naphtochinon u. A., bis das Chinon gel. und die Fl. dunkelrot gefärbt ist, erhält man 60–70% der Theorie an dem schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3076; C. 99. I. 268) beschriebenen *6,13-Diamino-N-phenylnaphtophenaxoniumchlorid* (*13-Aminorosindulin*; I.). — Rührt man 5 g des bei 100° getrockneten u. fein verriebenen Farbstoffs mit Essigsäureanhydrid zum dünnen Brei au, so scheidet sich innerhalb 24 Stdn. das Chlorhydrat des *13-Acetaminorosindulins* ab; bronzeglänzende, grofse, ziegelrote Blätter aus A.; in h. W. u. A. mit rosindulinroter Farbe l.; die verd. alkoh. Lsg. fluoresziert stark ziegelrot; Lsg. in konz. Schwefelsäure blaugrün. — Die freie Base  $C_{24}H_{19}ON_4Cl$  ist eine zinnoberröte, flockig krystallinische M. — Dichromat,  $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$ . Zinnoberrotes, krystallinisches Pulver; unl. in W. — Durch kurzes Erwärmen der Verb. I. oder des Monoacetylderivats mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat bildet sich das *6,13-Diacetamino-N-phenylnaphtophenaxoniumchlorid*,  $C_{26}H_{21}O_2N_4Cl$ ; goldgrünlänzende, orangegelbe, blättrige Krystalle aus A.; Lsg. in konz. Schwefelsäure violett, nach Zusatz von W. orange; die alkoh. Lsg. fluoresziert nicht u. färbt sich mit Ammoniak violettrot. — Dichromat,  $(C_{26}H_{21}O_2N_4)_2Cr_2O_7$ . Ziegelrotes, krystallinisches Pulver. — 2 g des Chlorids der Monoacetylverb. wurden unter Eiskühlung in 50 ccm W. + 50 ccm konz. Schwefelsäure gel. u. die Fl. mit Na-Nitrit titriert, bis ihre blaugrüne Farbe in blutrot umgeschlagen war; als die Lsg. nunmehr in das doppelte Vol. eiskühlten A. eingegossen wurde, trat N-Entw. ein, nach deren Beendigung die orangegelb gewordene Lsg. mit verd. Salzsäure u. dann sofort mit konz.  $FeCl_3$ -Lsg. versetzt wurde, bis der entstehende, braunrote, flockig krystallinische Nd. sich nicht mehr vermehrte. Beim Auswaschen mit Kochsalzlg. zers. sich das Fe-Doppelsalz unter Zurücklassung von *13-Acetamino-N-phenylnaphtophenaxoniumchlorid* (II.). Goldgelbe,



blättrige Krystalle aus A. + Ä.; in W. und A. ohne Fluoreszenz l.; Lsg. in konz. Schwefelsäure schmutzig violett, auf Zusatz von W. gelb. — Dichromat,  $(C_{26}H_{21}O_2N_4NO_3)_2Cr_2O_7$ . Orangerotes, in W. kl. Pulver. — Durch Lösen in möglichst wenig konz. Schwefelsäure, Zufügen von W., bis sich die Lsg. gelbrot gefärbt hat, und 1-stündiges Erwärmen wird die Acetylverb. verseift; beim Sättigen der noch mit dem 3–4-fachen Vol. W. verd., orangegelben, bitter schmeckenden Fl. mit Bromnatrium fällt dann das *13-Amino-N-phenylnaphtophenaxoniumbromid* (*Isorosindulin Nr. 14*) als braunrotes, krystallinisches Pulver aus, das beim Erwärmen mit W. bald zers. wird. Lsg. in konz. Schwefelsäure violett, auf Wasserzusatz goldgelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3092–98. 28/9. [25/6.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

F. Kehrman und P. Nüesch, *Über das 15. Isomere des Rosindulins*. Als 6–8 g salzsaures 2,3-Diaminodiphenylamin (KEHRMANN, STEINER, S. 1082) mit 6,2 g 4-Amino-1,2-naphtochinon in 300 ccm A. + einem Tropfen verd. Salzsäure erwärmt wurden, bis alles Chinon in Lsg. gegangen war, und die stark konz., dunkelblutrote Lsg. mit Äther vermischt wurde, schied sich der neue Farbstoff nur sehr unrein ab; er wurde deshalb mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat kurze Zeit gekocht, worauf sich nach dem Verd. mit W. und Zufügen von Kochsalz das *6,12-Diacetamino-N-phenylnaphtophenaxoniumchlorid* (I.) in gelbroten, körnigen Krystallen absetzte. Grün-

metallisch glänzende, zinnoberrote Nadelchen aus A.; in W. und A. mit orangeroter Farbe ohne Fluoreszenz zl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure rotviolett, nach Zusatz von W. orange-gelb; aus den gelbroten Salzlsgg. fällen Alkalien die Base als violettroten flockigen Nd. — Dichromat,  $(C_{25}H_{31}O_3N_2)_2Cr_2O_7$ . Feinkristallin., ziegelroter Nd.; unl. in W. — Durch Einkochen seiner alkoh., mit etwas Salzsäure versetzten Lsg. wurde das Diacetylprodukt zum *6,12-Diamino-N-phenyl-naphthophenazoniumchlorid*,  $C_{22}H_{17}N_4Cl$ , verseift; kugelige Aggregate dunkelroter Nadeln aus W. und A.; in diesen Solvenzien mit rosindulinroter Farbe ll.; die alkoh. Lsg. fluoresziert schwach ziegelrot; Lsg. in konz. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von W. rot. — Bei der Einw. von k. Acetanhydrid wurde nur die 12-Aminogruppe acetyliert unter B. von *6-Amino-12-acetamino-N-phenyl-naphthophenazoniumchlorid*,  $C_{24}H_{19}ON_4Cl$ ; hochrote, metallgrün schimmernde, körnige Krystalle aus A.; mit rosindulinroter Farbe in W. u. A. zwl.; die alkoh. Lsg. fluoresziert sehr stark gelblichrot; Lsg. in konz. Schwefelsäure grün, auf Wasserzusatz rot. — Dichromat,  $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$ . Hochroter, kristallin. Nd.; unl. in W. — Die Entfernung der 6-Aminogruppe gelang wie folgt: 3,3 g Acetylprod. wurden in einem auf 0° erhaltenen Gemisch aus gleichen Tln. W. und konz. Schwefelsäure gel. und eine konz. wss. Nitritlsg. zusetztpft, bis die blau-grüne Farbe der Fl. in gelblichrot umgeschlagen war; dann wurde in Alkohol von 0° eingegossen, nach beendigter N-Entw. mit etwas Salzsäure + dem doppelten Vol. Eiswasser verdünnt und mit  $SnCl_4$ -Lsg. vermischt. Auf Zusatz von Kochsalz schied sich das Zinndoppelsalz in rotgelben Flocken ab, welche von sd. W. zerlegt wurden. Das aus dem Filtrat von Zinnhydroxyd durch Bromnatrium abgeschiedene *12-Acetamino-N-phenyl-naphthophenazoniumbromid* (II.) wurde aus Alkohol durch viel Äther kristallinisch gefällt. In W. und A. mit goldgelber Farbe ohne Fluoreszenz sll.;



Lsg. in konz. Schwefelsäure rotviolett, nach Zusatz von W. goldgelb. — Durch Zutropfen von W. zu ihrer Lsg. in w. konz. Schwefelsäure wurde die Acetylverb. verseift, wobei sich die anfangs violette Lsg. rotgelb färbte. Aus der mit W. verd. Lsg. fällte Bromnatrium das *12-Amino-N-phenyl-naphthophenazoniumbromid* (*Isorosindulin Nr. 15*),  $C_{22}H_{16}N_2Br$ . Dunkelgelbbraune, grün metallisch glänzende Körner; zl. in Alkohol mit rotbrauner, in W. mit gelbroter Farbe; die Lsgg. schmecken bitter; Lsg. in konz. Schwefelsäure violett. — Dichromat,  $(C_{22}H_{16}N_2)_2Cr_2O_7$ . Goldgelbe, glänzende Krystallfitter; etwas l. in sd. W.

*Absorptionsspektren des N-Phenyl-naphthophenazoniumchlorids, sowie der Isorosinduline Nr. 14 und 15.* Wie in anderen Fällen (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2610; C. 99. II. 911) übt auch bei dem N-Phenyl-naphthophenazonium der Eintritt einer Aminogruppe in den N-Phenylkern nur eine geringe Wirkung auf die Nüance des Farbstoffs, sowie sein Absorptionsspektrum aus. In allen 3 Fällen waren Violett, Blau und ein Teil des Grüns total ausgelöscht; die Grenze lag bei  $\lambda = 512, 508-498$ , bzw.  $503 \mu\mu$ ; der Rest des Spektrums war bei dem N-Phenyl-naphthophenazoniumchlorid, sowie dem m-Aminoderivat nicht merklich beeinflusst, bei dem p-Derivat dagegen gleichmäÙig, wenn auch schwach, verdunkelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3099-3104. 28/9. [Juli.] Univ.-Lab. Genf.)

STELZNER.

L. K. Wolff u. A. Smits, *Einige Bemerkungen über Herrn Starke's Abhandlung: Globulin als Alkalieiwissverbindung.* STARKE (Z. Biolog. 40. 419; C. 1901. I. 402)

stützt seine Ansicht, nach welcher die Lsg. der Globuline in Neutralsalzen auf der B. einer Alkalieiweißverb. beruhen soll, auf die von ihm gemachte Beobachtung, daß durch Neutralsalze der Alkalimetalle die Alkaleszenz von verd. NaOH-Lsgg. erhöht wird. Da nun aber eine solche Alkaleszenzerhöhung der Theorie der elektrolitischen Dissociation widerspricht, ja, der letzteren zu Folge sogar eine Herabsetzung der Alkaleszenz (durch Zurückdrängung der Dissociation) nach dem Alkalisalzzusatz erwartet werden muß, haben Vf. STARKE's Angabe nachgeprüft u. hierbei gefunden, daß die von STARKE beschriebene Alkaleszenzerhöhung nur bei Anwendung von W. oder NaCl-Lsg., welche nicht von der  $\text{CO}_2$  der Luft befreit worden sind, zur Beobachtung gelangt. Da nämlich W. erheblich mehr  $\text{CO}_2$  zu lösen vermag als Salzlsgg., so wird die Alkaleszenz von NaOH-Lsgg., welche mit gewöhnlichem destillierten Wasser bereitet sind, stärker durch absorbierte Luft- $\text{CO}_2$  herabgesetzt sein, als jene von NaOH-Lsgg., die unter NaCl-Zusatz hergestellt sind. Bereitet man aus sorgfältigst von  $\text{CO}_2$  befreitem W., bezw. aus ebensolcher NaCl-Lsg. gleich konzentrierte NaOH-Lsgg., so reagiert — ganz entsprechend der Theorie — die wss. Lsg. deutlich alkalischer als die NaCl-haltige Lsg. — Auch die Behauptung STARKE's, daß aus einer konz. NaCl-Lsg. das NaCl zwar durch Zusatz von HCl, nicht aber durch solchen von NaOH gefällt werde, ist unrichtig. — Für STARKE's Ansicht, daß die Globuline in ihren salzhaltigen Lsgg. als Alkalieiweißverb. zugegen seien, ist also keinerlei thatsächliche Stütze vorhanden. (Z. Biolog. 41. 437—43. 8/10. Amsterdam.)

BURIAN.

### Physiologische Chemie.

Ferruccio Truffi. *Über die färbenden Substanzen einiger Trichophyten.* Vf. zieht den Farbstoff dieser Schädlinge aus ihren Agarkulturen. Dieser Farbstoff ist ein Salz, wahrscheinlich ein Ammoniumsalz, welches rot gefärbt ist u. bei der Zerlegung mit SS. eine in Amylalkohol mit gelber Farbe l. S. liefert. Der neue Farbstoff ist verschieden von den Farbstoffen der Lipochrome. Die Unters. wird fortgesetzt. (Boll. Chim. Farm. 40. 625—30. September. [Juni.] Venedig. Höhere Handelsschule.)

FROMM.

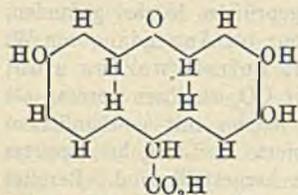
Estella Kleerekoper, *Das Phönicein, der Farbstoff aus dem Purpurholz.* (Fortsetzung zu S. 858.) Das Phönin ist, entgegen früheren Angaben, kein Glucosid. Beim Erwärmen mit verd. SS., ebenso durch längeres Erhitzen auf  $100^\circ$  oder einstündiges Erhitzen auf  $150\text{--}160^\circ$  geht es unter Abspaltung von 1 Mol. W. quantitativ in Phönicein über, welchem die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$  zukommt. Phönicein wird durch Alkalien erst blau, dann violett, dann braun gefärbt: es bildet sich zunächst ein Alkalisalz, welches aber bald unter intermediärer Rückbildung von Phönin ebenso wie dies zers. wird. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 284—88. September.) HENLE.

Estella Kleerekoper, *Das Phönicein, der Farbstoff aus dem Purpurholz.* (Schluß zu vorsteh. Ref.) Phönicein bildet mikroskopische Stäbchen; es ist ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. A., unl. in W., Ä., Chlf., Bzl. und PAe., wl. in mineral säurehaltigem W. Bei ca.  $190^\circ$  beginnt es sich dunkel zu färben. Mit Alkalien und mit  $\text{NH}_3$  bildet es blaue, unbeständige Salze; andererseits beruht die rote Farbe, welche das aus Phönin durch Kochen mit HCl bereitete Phönicein aufweist, auf der B. eines lockeren Additionsprod. mit der S. Dies, etwa 2% HCl enthaltende Prod. wird durch W. unter B. des freien, violett gefärbten Phöniceins zers. Die Eigenschaft, mit SS. und mit Alkalien Verb. einzugehen, teilt das Phönicein mit einigen von PERKIN (J. Chem. Soc. London 75. 433; C. 99. I. 879) studierten, der Flavon- und Quercetinreihe angehörenden Farbstoffen, die zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten. Ebenso wie diese, giebt auch das Phönicein mit Na-Acetat in alkoh. Lsg. einen, und

zwar blauen Nd. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. liefert es eine Leukoverb., die sich aber wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen den O der Luft nicht in reinem Zustand isolieren liefs. Mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  liefert Phönicein einen blauen, mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  einen braunen unl. Lack.

Ein kristallisiertes Acetylderivat war nicht zu gewinnen; Essigsäureanhydrid

liefert eine Acetylverb. als gelbweißes Pulver, die drei Acetylgruppen zu enthalten scheint und somit auf die Anwesenheit von drei OH-Gruppen im Phönicein weist. Bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  entsteht unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung Trinitroresorcin (Styphninsäure) vom F.  $173^\circ$ . Alkali spaltet gleichfalls  $\text{CO}_2$  ab und bildet anscheinend einen phenolartigen Körper. Oxyalkylgruppen sind im Phönicein nicht vorhanden. Br wirkt substituierend;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet ein Sulfoderivat.



Benzoylchlorid liefert eine amorphe Benzoylverb. Bei der trockenen Dest. wird wiederum  $\text{CO}_2$  abgespalten. — Auf Grund dieser Unters. stellt Vf. nebenstehende Formel für das Phönicein als möglich auf. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 303—14. Oktober. Amsterdam. Organ. und pharm.-chem. Lab. d. Univ.) HENLE.

L. Langer, *Nährstoffaufnahme der Haferpflanze*. Der in Vegetationsgefäßen bei verschiedenem Wassergehalt und verschiedener Düngung gezogene Hafer wurde teils in milchreifem Zustande als ganze Pflanze, teils in der Vollreife getrennt in Korn, Stroh + Spreu und Wurzeln eingehend untersucht. Aus den Ergebnissen der sehr umfangreichen Unters. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Wird der Gehalt des Bodens an W. erhöht, so findet Steigerung der Ernte statt. — 2. Korn sowohl wie Stroh und Spreu nehmen daran teil. — 3. Der Prozentgehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Korn und in Stroh u. Spreu nimmt mit Erhöhung der Bodenfeuchtigkeit zu. — 4. Die Gehalte an  $\text{P}_2\text{O}_5$  schwanken weniger wie die an  $\text{K}_2\text{O}$ . — 5. Einseitige  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Düngung bei N-Mangel bewirkt bei Wasservermehrung Erhöhung des Ertrags an Korn und Stroh u. Spreu. — 6. Der Prozentgehalt der Haferpflanzen an  $\text{P}_2\text{O}_5$  war am höchsten dort, wo  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Boden mangelte. — 7. Der Prozentgehalt an  $\text{K}_2\text{O}$  nimmt bei Vermehrung des W. im Boden im Korn und in Stroh u. Spreu zu, wenn erhebliche Mengen  $\text{K}_2\text{O}$  vorhanden sind, er nimmt ab, wenn der  $\text{K}_2\text{O}$ -Vorrat infolge der Erntesteigerung nicht genügt. — 8.  $\text{K}_2\text{O}$  im Überschufs vermag bei höherem Wassergehalt den Ertrag an Stroh u. Spreu bedeutend zu erhöhen, den Kornertrag zu erniedrigen. — 9. Der Prozentgehalt an  $\text{K}_2\text{O}$  ist in der Pflanze am höchsten, wo  $\text{K}_2\text{O}$  im relativen Maximum vorhanden ist, und umgekehrt. — 10. Vermehrung des W. im Boden erniedrigt den prozentischen N-Gehalt im Korn u. in Stroh u. Spreu. — 11. N-Düngung bei Ggw. von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhöht bedeutend die Erntemenge. — 12. Die dem Boden durch die Ernte entzogene Menge an N nimmt bei Wasservermehrung zu; dasselbe gilt für  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . — 13. Mit Zunahme des Wassergehalts im Boden nimmt die Ausbildung der Wurzel ab, und umgekehrt. — 14. Der Prozentgehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$  in der Wurzel scheint mit der Vermehrung des W. im Boden zu steigen, der Gehalt an  $\text{K}_2\text{O}$  wird analog dem der oberirdischen Teile zunehmen, bei Erschöpfung des Kalivorrats abnehmen. — 15. Der Prozentgehalt an N in der Wurzel nimmt bei Wasservermehrung ab. — 16. Die Angabe HEINRICH's, daß die Wurzeln Nährstoffmangel im Boden anzeigen, ist im allgemeinen bestätigt worden; etwaige Minimalzahlen sind jedoch je nach der Wasserzufuhr beim Wachsen des Hafers zu modifizieren. — 17. Die Analysenzahlen von auf dem betreffenden Boden gewachsenen Pflanzen (Hafer) können zuweilen ebenso gut oder besser als die chemische Bodenanalyse Aufschluß über den Nährstoffgehalt des Bodens geben. (L. LANGER, Dissertation 1900. Göttingen; J. f. Landw. 49. 209—29. Ref. TOLLENS.) MACH.

E. Charabot u. A. Hébert, *Untersuchungen über den Mechanismus der Esterifizierung bei den Pflanzen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 390; s. S. 726.) Die vorliegende Arbeit enthält den Bericht über die Esterifizierungsversuche, aus denen die l. c. mitgeteilten Schlüsse gefolgert wurden. Zur Unters. der esterifizierenden Wirkung von Essigsäure allein auf *Linalool* ließen Vff. 6 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. *Linalool* bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 25°) einwirken u. bestimmten die Estermenge, welche sich in einer gewissen Zeit gebildet hatte. Zur Bestimmung des nicht esterifizierten *Linalools* wurde das Verf. von DUXY angewandt, d. h. das *Linalool* durch Schütteln mit einer 50%ig. Natriumsalicylatlg. gel. und der nicht gel. Anteil gemessen. Da das *Linalool* sich bei diesen Verss. bedeutend langsamer esterifiziert als z. B. bei den Unterss. über die Veränderung des Estergehaltes des Lavendelöles gefunden wurde, so folgern Vff., daß die Esterifizierung in der Pflanze durch ein begünstigendes Hilfsmittel beschleunigt wird. — Vff. werden die Esterifizierung der Terpenalkohole in Ggw. von Diastasen untersuchen. Vorläufig haben sie eingehender das Verhalten der Terpenalkohole gegen organische SS. in Ggw. geringer Mengen  $H_2SO_4$  studiert und berichten eingehender über die dabei erhaltenen Resultate. Die Essigsäure, die in der Pflanze am meisten vorkommt, esterifiziert sich bei Ggw. von geringen Mengen  $H_2SO_4$  viel leichter mit *Geraniol*, *Linalool* u. *Thujol*, als die homologen Säuren: Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure. Wenn bei diesen Esterifizierungsverss. das Gleichgewicht erreicht ist, ist das Verhältnis des Alkohols zum Ester sehr nahe dem Verhältnis, wie es in der Pflanze vorgefunden wird.

Die Experimentalunterss. wurden in der Weise angestellt, daß ein Gemenge von 1 Mol. Terpenalkohol und 6 Mol. Essigsäure mit  $\frac{1}{10}$  Mol.  $H_2SO_4$  versetzt und das Gemenge bei 0° aufbewahrt wurde. In bestimmten Zwischenräumen wurden Proben genommen und die Mengen des freien und gebundenen Alkohols ermittelt. Die Verss. mit *Geraniol* und *Thujol* einerseits, Essigsäure, Propionsäure u. Buttersäure andererseits ergeben das Resultat, daß die Menge des gebildeten Esters mit der Erhöhung des Mol.-Gew. der Säure abnimmt. Bei *Linalool* ist das Verhältnis von gebundenem Alkohol zum freien Alkohol bei Esterifizierung mit Essigsäure u.  $H_2SO_4$  geringer als beim *Geraniol*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 884—93. 5/10.) HESSE.

Berthelot und G. André, *Die Säurebildung in den Pflanzen.* Vff. bestimmten bei einer größeren Anzahl verschiedener Pflanzen die Gesamtsäuremenge, die einzelnen SS. in freiem oder gebundenem Zustande und den Gehalt an Gesamtalkali sowohl in der Trockensubstanz der ganzen Pflanzen als auch in der der einzelnen Teile. Bei einigen Pflanzenarten, namentlich *Rumex*, herrschen die freien SS. in den Blättern, die der Ort der Säurebildung zu sein scheinen, vor. Dieses Überwiegen in den Blättern erklärt sich dadurch, daß die sich bildenden SS. nur durch aus dem Boden stammendes Alkali neutralisiert werden können, das nach oben aufsteigend zunächst die in den unteren Teilen vorhandenen SS. absättigt. Die verwickelte B. der vegetativen SS. selbst steht in gleicher Weise im Zusammenhang mit der Reduktion der  $CO_2$  in den grünen Organen (Assimilation) und mit der Einw. des freien Sauerstoffs auf die Kohlehydrate (Respiration). Zwischen dem Gesamtgehalt an vegetativen, freien und gebundenen SS. und der Acidität der aus den verschiedenen Teilen gewonnenen Säfte besteht keine Beziehung, da ja der Neutralisationsprozess unabhängig von der B. ist. Die Pflanzensäfte neigen im allgemeinen zur sauren Rk., doch besitzt diese Acidität bei weitem nicht die Bedeutung wie die Gesamtmenge der SS., die zum größeren Teil in Form l. oder unl. Salze vorhanden sind. Die besonders wichtige Kenntnis des Äquivalents der vegetativen SS. wird durch Bestimmung des in der Pflanzenasche vorhandenen Alkalis unter Berücksichtigung der vorhandenen Mineralsäuren und der anfänglichen Acidität erreicht. Sehr angenäherte Werte für

das Äquivalent der vegetativen SS. liefert auch die Bestimmung der Alkalität in der Asche einer bestimmten Trockensubstanzmenge durch direkte oder indirekte Titration mit n. HCl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. II. 502—4. [30/9.\*]) MACH.

H. U. Kobert, *Das Wirbeltierblut in mikrokrystallographischer Hinsicht*. Zusammenstellung aller Thatsachen, die bisher über die Krystallisation des Blutfarbstoffes und seiner Derivate, sowie über jene der Eiweißkörper des Blutes bekannt geworden sind. Bemerkenswert ist, daß Vf. die jetzt meist verlassene HOPPE-SEYLER'sche Ansicht, nach welcher eine chemische Verb. zwischen dem Blutfarbstoff u. der Stromasubstanz (*Arterin* für das Oxyhämoglobin, *Phlebin* für das Hämoglobin) in den Blutkörperchen existiert, durch eigene Beobachtungen und durch Abbildung von Arterin- und Phlebinkrystallen stützen zu können glaubt. (Stuttgart. 1901. Verlag von FERD. ENKE.) BURIAN.

C. Councler, *Ein Harn-, bezw. Nierenstein von Keiler und Reh*. Ein Stein aus den Harwegen eines Keilers bestand aus rhombisch-hemimorphem  $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$  mit so wenig Harnsäure, daß diese nur durch die Murexidprobe nachgewiesen werden konnte. Ein Stein aus der Niere eines Rehes wog 0,2678 g u. war ein Calciumoxalat mit  $2H_2O$  Krystallw., während bisher nur Calciumoxalate mit 1 und  $3H_2O$  beobachtet worden sind. (Chem.-Ztg. 25. 872—73. 9/10. Chem. Lab. der Forstakademie zu Hann.-Münden.) WOX.

Friedrich Krüger, *Weitere Beobachtungen über die quantitative Pepsinverdauung*. Vf. veröffentlicht, anschließend an seine vorübergehende Unters. (vgl. S. 362), weitere Verss., durch welche die beiden bereits bekannten Thatsachen neuerdings bekräftigt werden, daß 1. Albumosenzusatz die peptische Verdauung hemmt, und zwar einerseits an sich, andererseits durch die (infolge des HCl-Bindungsvermögens der Albumosen eintretende) Abnahme der freien HCl im Verdauungsgemisch; u. daß 2. die Pepsinwirkung am kräftigsten ist, wenn das Verdauungsgemisch ca. 0,18—0,4% freie HCl enthält. (Z. Biolog. 41. 467—83. 8/10. Tomsk.) BURIAN.

Alexander Winogradow, *Über die Bedingungen der Bildung und Ausscheidung von Chymosin*. Zur Bestimmung des Labfermentgehaltes von Magensaft, bezw. von salzsaurem Magenschleimhautauszug bediente sich Vf. eines von W. Sawjalow ausgearbeiteten Verf., welches darin besteht, daß die Gerinnung der mit dem betreffenden Saft versetzten Milch in einer Kapillare beobachtet wird, durch welche die Mischung unter konstantem Drucke fließt. Dadurch, daß im Momente der Gerinnung die Tropfen zu fallen aufhören, ist der Zeitpunkt des Gerinnungseintrittes ganz scharf markiert. Dies Verf. giebt genauere Resultate als die sonst üblichen Methoden.

Unter Anwendung desselben untersuchte Vf. nun an weissen Mäusen, Katzen u. an einem Hunde die Intensität der Chymosinbildung in den verschiedenen Stadien des Verdauungsprozesses. Es ergab sich, daß die B. des Labferments von der 1. bis zur 9.—11. Stunde nach der Nahrungsaufnahme anwächst, wobei ein erstes Maximum in der 2.—5. Stunde, ein zweites in der 9.—11. Stunde sich zeigt; nach der 9.—11. Stunde nimmt die Chymosinbildung wieder ab. Ein durchaus ähnliches Verhalten weist auch die Pepsinbildung auf, so daß zwischen letzterer u. der Chymosinbildung ein weitgehender Parallelismus besteht. (PFLÜGER's Arch. 87. 170—227. 7/10. Jurjew (Dorpat). Physiol. Inst. d. Univ.) BURIAN.

C. de Leslie, *Einfluss des Spermotoxins auf die Fortpflanzung*. Injiziert man männlichen, weissen Mäusen spermotoxisches Blutserum von Meerschweinchen, so sind die erstere für einen Zeitraum von 16—20 Tagen steril, obgleich ihre Sperma-

tozoën anscheinend ganz intakt u. normal beweglich bleiben. Die Veränderung dieser Spermatozoën geht aber daraus hervor, daß sie, einem Meerschweinchen injiziert, nicht, wie normale Spermatozoën, die B. von spermotoxischem Serum veranlassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 544—46. 7/10.)  
BURIAN.

Erwin Voit, *Die Bedeutung des Körperfettes für die Eiweißszersetzung des hungernden Tieres.* Durch eine nach besonderen (hier nicht zu erörternden) Prinzipien vorgenommene Berechnung der über das obige Thema bisher bekannt gewordenen Verss. gelangt Vf. zu den nachfolgenden Resultaten: 1. Der Eiweißzerfall hungernder Tiere wird von deren Fettgehalt wesentlich beeinflusst; sobald der letztere unter eine gewisse Grenze gesunken ist, hat jede weitere Verminderung eine Erhöhung des relativen Eiweißzerfalls (= Verhältnis der aus der Eiweißszersetzung stammenden Kalorienmenge zu dem Gesamtkalorienumsatz) zur Folge. — 2. Diese Beziehungen sind so konstant, daß man aus der Größe des relativen Eiweißzerfalls den jeweiligen Fettgehalt eines hungernden Tieres schätzen kann. — 3. Lebensdauer und Eiweißverlust des hungernden Tieres sind von dem Fettgehalt desselben abhängig. — 4. Der Hungertod erfolgt nicht durch das Absterben ganzer Zellmassen des Körpers, sondern durch Ernährungsstörung einiger lebenswichtiger Organe. (Z. Biolog. 41. 502—49. 8/10. München. Physiol. Inst. d. tierärztlichen Hochschule.)  
BURIAN.

Erwin Voit, *Über die Ursache der Zunahme der Eiweißszersetzung während des Hungerns.* In Erwiderung der Ausführungen von SCHULZ (Z. Biolog. 41. 368; C. 1901. II. 363) gegen KAUFMANN kritisiert Vf. die Verss. u. Ansichten von SCHULZ und zeigt durch eine Besprechung der bisher über die obige Frage veröffentlichten Verss., daß alle bekannten Thatsachen auf die Fettverarmung des hungernden Körpers als Ursache der prämortalen N-Steigerung hinweisen. (Z. Biolog. 41. 550—71. 8/10. München. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)  
BURIAN.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Wislicenus, *Waldluftuntersuchung in den sächsischen Staatsforstrevieren und die Rauchgefahr im allgemeinen.* Zum Studium dieser Fragen benutzte Vf. mit Baryhydrat getränkte Probelappen, die in ca. 100 verschiedenen Forstrevieren in der Mitte des Waldkomplexes je 1, bzw. 2 und 3 Monate aufgehängt und danach untersucht wurden, wobei die durch Umfrage ermittelten vorhandenen Rauchquellen, deren Anlage, Zahl, Größe, geographische Lage, die Probestelle, die Dauer der Exposition, die klimatischen Verhältnisse und schließlich die offenbaren und nachgewiesenen oder vermuteten Rauchschäden berücksichtigt wurden. Aus dem dadurch gewonnenen sehr umfangreichen Material giebt Vf. einige vorläufige Mitteilungen. Vf. schildert eingehend den Gang der Unters., klassifiziert die chemische Beschaffenheit der Raucharten und ihre Gefahrenklassen, hebt die großen Unterschiede zwischen akuten und chronischen Schäden hervor und giebt eine Übersicht über die gewonnenen Einzelergebnisse. Es wurde zwar überall  $\text{SO}_2$  gefunden, doch ist die benutzte Methode trotzdem nicht unbrauchbar und liefert bei Berücksichtigung der im großen Durchschnitt parallel laufenden Berufsungs- u. Absättigungsgrade wertvolle Anhaltspunkte. An allgemeinen Schlussfolgerungen lassen sich aus der Umfrage mit Sicherheit folgende feststellen: 1. Kleinere und mittlere Ortschaften, auch mit vielen Kohlenfeuerungen u. in ungünstiger Lage können wohl Ruß liefern, aber keine Schädigungen erzeugen. 1—2 km Entfernung, die überhaupt für gewöhnlichen Steinkohlenrauch zu genügen scheint, sichert selbst die Fichtenwäldungen schon vollständig. — 2. Selbst die größten Städte mit ausgedehnter Industrie lassen nur an der Fichte chronische

Schäden im langsamsten Verlauf und nur in der vorherrschenden Windrichtung erkennen, dagegen werden Fichtenwäldungen in ungünstigster Lage zu ausgesprochenen Fabrikstädten im chronischen Verlauf geschädigt. — 3. Die modernen Dampfziegeleien verweist Vf. in die akut schädigend wirkende Klasse, wenngleich sie nur ausnahmsweise, dann aber, und zwar in nächster Nachbarschaft verwüstungsartige akute Schäden erzeugen, an denen augenscheinlich besonders Fluorsäuren,  $\text{HCl}$  und fertige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beteiligt sind. — 4. Der Lokomotivrauch, der so gut wie kein  $\text{SO}_2$  enthält, verursacht nur an der Bahnlinie eng begrenzte, akute Schwefelsäureschäden. — 5. Die Beschaffenheit der Rauchquellen befindet sich für die Schäden bei Glas- und Düngerefabriken mit den Beobachtungen und Kartenstudien ganz im Einklang. — 6. Das Gesamtbild der Orte akuter Schäden hat sich ganz besonders charakteristisch von den Gebieten der als bedeutungsvoller erscheinenden chronischen Schäden abgehoben.

Die Zahl und Lage der Rauchquellen und die Beschaffenheit der Waldluft hätten eine größere Ausdehnung der chronischen Schäden erwarten lassen, doch hängt bei sonst gleichen Vorbedingungen das Auftreten sichtbarer Schäden zu sehr von den lokalen Detailumständen ab. Vf. weist schliesslich auf das bisher nicht genügend beachtete Moment hin, dass man die Raucharten und Schadenarten sehr viel schärfer abschätzen lernen muss, um nicht zu ungerechten Beschuldigungen zu gelangen. (Bericht der 46. Vers. des Sächs. Forstvereins 1901. 1—26. Tharandt; Sep. v. Vf.)

MACH.

M. Mansfeld, *Über die Untersuchung und Beurteilung der Eierteigwaren*. Vf. bespricht die auf diesem Gebiete bisher vorgeschlagenen analytischen Methoden. Er hat die Methode von JUCKENACK (Z. Unters. Nahr.-Genussm. 3. 1; C. 1900. I. 520) nachgeprüft. Als Durchschnittsgewicht des Inhalts von vier mittelgroßen Eiern fand Vf. 46,5 g. Der gleichmäßig gemischte Eiinhalt hatte folgende Zus.: 72,4% W., 11,37% Fett, 12,60% Stickstoffsubstanz, 1,02% Asche, 0,266% Phosphorsäure in der Asche, 0,357% Lecithin- $\text{P}_2\text{O}_5$ . Auf 1 Ei berechnet: 33,6 g W., 5,29 g Fett, 5,86 g N-Substanz, 0,46 g Asche, 0,084 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  in der Asche, 0,166 g Lecithin- $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ein beträchtlicher Teil der  $\text{P}_2\text{O}_5$  hat sich also bei der Veraschung verflüchtigt.

Afrikanischer Hartweizengries, sogen. Marseiller Gries enthielt 0,68% Fett und 0,0326% alkohollösl.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , also wesentlich mehr, als andere Beobachter bei Mehlen und Griesen gefunden hatten. Nudeln, aus 1 kg Mehl und 4 Eiern selbst bereitet, hatten in der Trockensubstanz 2,76% Fett, 13,57% N-Substanz, 0,057% alkoholl.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Die Jodzahl des im Leuchtgasstrom getrockneten Fettes betrug 76,35.

Die nach den JUCKENACK'schen Tabellen berechneten Eigehalte der Teigwaren stimmten mehrfach nicht mit den tatsächlich erfolgten Eizusätzen überein, wie solche dem Vf. seitens renommierter Fabriken mitgeteilt wurden. Vf. sieht daher vorläufig von einer Berechnung der verwendeten Eier ab, sondern stellt nur fest, ob ein Eizusatz überhaupt erfolgt ist. Er hält es schliesslich nicht für gerechtfertigt, Eierteigwaren schon wegen der künstlichen Färbung allein als verfälscht zu erklären. (Österr. Chemiker-Ztg. 4. 442—43. 1/10. Mitteilung der Untersuchungsanstalt f. Nahrungs- und Genussmittel des allgemeinen österr. Apothekervereins.) WOX.

G. v. Bunge, *Über ein Kochsalzsurogat der Negerstämme im Sudan*. Einige zentralafrikanische Negerstämme, welche sich kein  $\text{NaCl}$  verschaffen können, benutzen die Asche gewisser Pflanzen zum Salzen ihrer Speisen. Vf. untersuchte eine Probe einer derartigen Asche u. fand, dass in derselben auf 1 Äquivalent Kali ca. 6 Äquivalente Natron kommen, während Milch und Fleisch (eine Nahrung, die schon ohne  $\text{NaCl}$ -Zusatz das Natronbedürfnis des Organismus deckt) auf 1 Äquivalent Kali nur  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Äquivalent Natron enthält. Es genügt also schon Hinzufügung einer geringen

Menge der untersuchten Asche zu natronarmen Vegetabilien, um die letzteren zu einer ebenso natronreichen Kost zu machen, wie Fleisch und Milch. (Z. Biolog. 41. 484—86. 8/10. Basel.)  
BURIAN.

### Agrikulturrechemie.

von Seelhorst, *Temperatur und Feuchtigkeitsverhältnisse eines Lehmbodens*. Gefäßversuche, die den Wasserverlust eines anfänglich gleich feuchten Bodens bei verschiedener Düngung aufklären sollten, ergaben, daß die ungedüngte Erde am meisten, die mit K (als  $K_2CO_3$ ), N (als  $NaNO_3$ ) und K + N gedüngte Erde am wenigsten W. abgibt, daß  $P_2O_5$  (als  $CaH_4[P_2O_4]_2$ ) im allgemeinen die Wasserabgabe nicht stark hindert, u. daß der mit K + P gedüngte Topf das W. rascher abgibt als der P-Topf, obwohl  $K_2CO_3$  für sich zurückhaltend wirkt. Ähnliche Verss., bei denen auch  $CaCO_3$  berücksichtigt wurde, u. zu denen feiner Sand und Lehmboden benutzt wurden, zeigten im allgemeinen dieselben Erscheinungen. Die Gefäße mit  $CaCO_3$  standen fast gleich den ungedüngten Gefäßen. Die mit K + P gedüngten Töpfe zeigten ein abweichendes Verhalten, das durch weitere Unterss. aufgeklärt werden soll.

Parzellenversuche sollten neben dem Einfluß der verschiedenen Düngung auch den der stehenden Vegetation auf die Feuchtigkeit u. Wärme des Bodens feststellen. Die Resultate werden unter Hinweis auf die Fehlerquellen, die das Gesamtbild indessen nicht viel ändern, ausführlich besprochen. Vf. hebt als praktisch wichtiges Resultat seiner Unterss. hervor, daß eine N-Düngung, die die Vegetation befördert, den Boden durch stärkeren Pflanzenwuchs sehr bedeutend an W. erschöpft, und daß unter gewöhnlichen Verhältnissen der Ausgleich durch die Atmosphärien erst nach längerer Zeit erfolgt. Das gewöhnliche Maß der Mineral- und  $N_2O_5$ -Düngung (die unreinen Kalisalze wurden nicht geprüft) scheint direkt keinen merklichen Einfluß auf den Gehalt des Bodens an W. auszuüben. Die Bodentemperatur wird von der Art der Düngung direkt nicht beeinflusst, doch ist eine indirekte Einw. unter Vermittelung der Vegetation deutlich erkennbar. Praktisch scheint indessen auch die indirekte Einw. der Düngung auf die Bodenwärme nicht von Bedeutung zu sein. Der sicher vorhandene Zusammenhang zwischen der Höhe der Feuchtigkeit u. die Temperatur des Bodens ist aus den vorliegenden Unterss. nicht ganz klar abzuleiten. (J. f. Landw. 49. 231—50. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

Creydt, von Seelhorst und Wilms, *Drainagewasser*. Zu der Frage, ob die Drainagewässer dem Boden erhebliche Mengen von Düngebestandteilen entziehen, wurde während eines Jahres an einer günstig gelegenen, 4,8 ha entwässernden Drainage die tägliche Menge des ablaufenden W., sowie die jeweilige Regenmenge beobachtet und in 8, bzw. 14-tägigen Durchschnittsproben der Gehalt an Düngestoffen bestimmt. Aus den umfangreichen Unterss., deren Einzelergebnisse eingehend erörtert werden, ergibt sich, daß bei strömendem Grundwasser die N-Verluste durch Ausspülen auch auf schwererem Boden nennenswert sind, und daß man daher eine Düngung von ll. N-Verbb. nur dann, wenn eine Vegetation auf dem Felde steht u. möglichst nur in dem Maße geben wird, als die Vegetation sie aufzunehmen vermag. Die Auswaschung von  $K_2O$  auf schwererem Boden kommt kaum in Betracht u. noch weniger die von  $P_2O_5$ . (J. f. Landw. 49. 251—75. Harste u. Göttingen.) MACH.

### Analytische Chemie.

Gustav Gärtner, *Über ein neues Instrument zur Bestimmung des Hämoglobingehaltes im Blute*. Vf. beschreibt einen App. zur Bestimmung des Hämoglobin-

gehalten im Blute, der auf der Fähigkeit von Blut und Blutlsg. beruht, die chem. Strahlen des Spektrums zu absorbieren. Derselbe besteht aus 1. einem photographischen Keile, der aus einem die chem. Strahlen absorbierenden Körper hergestellt ist in der Weise, daß er an dem einen Ende glashell ist und zum anderen Ende fortschreitend dunkler, resp. undurchsichtig wird. Dem Keile parallel läuft eine auf photographischem Wege hergestellte Millimeterteilung; 2. einer 1,5 cm breiten und 2 mm hohen Kammer zur Aufnahme der Blutlsg.; 3. einer Pipette von 2 ccm Inhalt; 4. einer Pipette von 0,02 ccm Inhalt u. 5. einer Blende. Die Anwendung des App. geschieht in der Weise, daß die Kammer mit einer 1% ig., mit Hilfe der Pipetten dargestellten Blutlsg. gefüllt wird, und Kammer und Keil in einen photographischen Kopierahmen geschoben werden. In den Rahmen wird ein Blatt photographischen Papiers gelegt und der App. dem Lichte ausgesetzt. Auf dem Papiere entsteht ein rundes Feld, dem Boden der Kammer entsprechend, und ein Bild des Keiles u. der Skala. Das Bild der Kammer wird abgeschnitten und entlang dem Bilde des Keiles verschoben, bis die Farbtöne übereinstimmen. Der korrespondierende Hämoglobinwert wird in einer Tabelle gefunden. (Monatshefte f. Chemie 22. 745—47. 24/9. [4/7.\*] Wien.)

ALEXANDER.

H. Pellat, *Über die spezifische Drehung des Zuckers und ihre Änderung mit der Temperatur und der Wellenlänge.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 815—36. September. — C. 1901. II. 442.)

MACH.

E. A. Ganiké, *Eine neue Vorrichtung zur Titration mit Hilfe der Dialyse.* Um die Alkaleszenz des Pankreassaftes bestimmen zu können, hat Vf. eine Titrationsmethode ausgearbeitet, bei welcher die zu titrierende Fl. gegen ein bestimmtes Quantum dest. W., das mit Lackmuslsg. versetzt ist, dialysiert wird. Als Dialysator dient ein Celloidinschlauch, welcher ununterbrochen in drehender Bewegung erhalten wird; der Celloidinschlauch taucht in ein das Außenw. enthaltendes Gefäß, das einen durch planparallele Gläser verschlossenen Seitenteil besitzt, in welchem man die Farbe des Dialysats beobachten kann. Bei der Ausführung des Vers. wird sowohl zu dem Inhalte des Dialysierschlauches, wie auch zu dem Außenw. S. zugesetzt u. diejenige S.-Menge ermittelt, bei welcher das Dialysat nach einiger Zeit die der Neutralisation entsprechende Übergangsfarbe zeigt. Dieser Punkt wird durch ein besonderes kolorimetrisches Verf. (durch Interpolation) ermittelt. Hinsichtlich aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen, in welchem die Einrichtung des App. durch Abbildungen erläutert u. die Herstellung der Dialysierschläuche, sowie die Durchführung der Bestimmung genau beschrieben ist. — Das Verf. dürfte sich auch zur Alkaleszenzbestimmung des Blutes eignen. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. 8. 233—41. 9/10. Petersb. Physikal. Lab. des Inst. f. exper. Medizin.)

BURIAN.

F. Emich, *Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Oxon und Wasser.* Zum mikrochemischen Nachweis von Alkalien und SS. verwendet Vf. Lackmusseide. Rote Lackmusseide wird durch Färben von Seide mit dem zweiten, mit  $H_2SO_4$  übersättigten Auszuge von käuflichem Lackmus dargestellt und diese durch stark verd. Lauge in die blaue Lackmusseide übergeführt. Die Färbungen der Präparate werden u. Mkr. bei Kondensorbeleuchtung und ca. 200-facher Vergrößerung beobachtet. Da im auffallenden Lichte, also bei makroskopischer Betrachtung, rote Lackmusseide rein rot, blaue violettrot aussieht, ist sie nicht geeignet, Lackmuspapier zu ersetzen. Sie läßt sich aber vorteilhaft anwenden, wenn es sich um den Nachweis besonders kleiner Mengen von Alkalien oder SS. handelt. Von der Fl., deren Rk. festgestellt werden soll, wird mittels Platinösen ein Tröpfchen von ca. 0,05 mg auf eine passende Unterlage (Deckgläschen aus Bergkrystall) gebracht und in dessen Mitte das Ende eines an einem

Wachsstückchen befestigten, ca. 1 cm langen Kokonfadens lotrecht eintauchen gelassen. Der Faden wird vorher durch einen Tropfen A. gereinigt und das Endstück vor und nach Einw. der Fl. u. Mkr. betrachtet. Es geben einen deutlichen Farbumschlag: Milliontelmilligramme. a. Alkalien: NaOH, KOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{CO}_3$  0,3,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , 0,5  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 30  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  10; b. Säuren:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{HNO}_3$  0,5, Oxalsäure 1, Essigsäure 3. Dies sind die kleinsten, bisher mittels chem. Rkk. nachweisbaren Stoffmengen. Es lassen sich leicht Lsgg. von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  darstellen, von denen eine bestimmte Tropfengröfse keine Flammenfärbung, aber eine deutliche Rk. mit Lackmusseide giebt.

Lackmusseide kann auch zum mikrochemischen Nachweis vom Ozon benutzt werden. Bei Anwendung roter Lackmusseide sind Jodkalium oder Ferrocyanium, bei Verwendung blauer Seide Schwefel oder Rhodankalium geeignete Reduktionsmittel. Am Schlusse seiner Abhandlung beschreibt Vf. noch eine kleine elektrolytische Zelle, die zum Nachweis kleiner Wassermengen dienen kann. (Monatshefte f. Chemie 22. 670—78. 24/9. [13/6.\*] Lab. f. allgem. Chemie. Techn. Hochschule Graz.) ALEXANDER.

R. Auzenat, *Bestimmung des Schwefels im Eisenkies*. Vf. empfiehlt, die Oxydation des S mit Königswasser unter Zusatz von 20 ccm einer 10%igen NaCl-Lsg. auf  $\frac{1}{2}$  g Eisenkies vorzunehmen. Man kann dann die überschüssige Salz- und Salpetersäure auf dem Ölbade bei  $120^\circ$  verjagen, ohne Verluste an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  befürchten zu müssen. Der  $\text{BaSO}_4$ -Nd. soll nicht, wie LUNGE vorschreibt,  $\frac{1}{2}$  Stde., sondern frühestens 6 Stdn. nach der Fällung abfiltriert werden. (Mon. scient. [4] 15. II. 635. Oktober.) HENLE.

Jodlbauer, *Über den Fluorgehalt der Zähne und Knochen*. I. Mitteilung: I. Brandl u. Jodlbauer, *Zur Methode der Fluorbestimmung in Zahn- und Knochenaschen*. HARMS (Z. Biolog. 38. 487; C. 99. II. 884) hat mittels der von I. BRANDL modifizierten WÖHLER-FRESENIUS'schen Methode der F-Bestimmung in menschlicher und tierischer Zahn- und Knochenasche 0,005—0,022% F gefunden. Inzwischen hat HEMPEL (Gasanalytische Methoden 3. Aufl. 342; C. 1900. II. 378) ein neues gasanalytisches Verf. zur F-Bestimmung angegeben, welches im wesentlichen darauf beruht, daß aus der Asche  $\text{SiF}_4$  und  $\text{CO}_2$  gemeinschaftlich entwickelt und aufgefangen werden und dann das  $\text{SiF}_4$  in W. aufgenommen und zersetzt wird; aus der Differenz der Gasvolumen vor und nach Beseitigung des  $\text{SiF}_4$  läßt sich (unter Berücksichtigung der kleinen mit dem  $\text{SiF}_4$  zusammen im W. absorbierten  $\text{CO}_2$ -Menge) die Quantität des gebildeten  $\text{SiF}_4$  berechnen. Mittels dieses Verf. fand HEMPEL in Zahnaschen 0,33—0,52% F. Der große Unterschied zwischen den von HARMS u. den von HEMPEL gefundenen Werten veranlafste die Vf., die WÖHLER-FRESENIUS'sche Methode (in BRANDL's Modifikation) und das HEMPEL'sche Verf. einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen. Es ergab sich, daß HEMPEL's Methode bei vollständig kohlefreien Aschen richtige Resultate liefert; das WÖHLER-FRESENIUS-BRANDL'sche Verf. dagegen, welches sich bei der Unters. von Mineralien als so zuverlässig erwiesen hat, ergiebt bei Knochen- und Zahnaschen zu niedrige Werte, wohl deshalb, weil bei den zur vollständigen Vertreibung der  $\text{CO}_2$  aus den Aschen notwendigen Prozeduren stets etwas F verloren geht. (Z. Biolog. 41. 487—92. 3/10. München. Pharmakolog. Inst.) BURIAN.

Philip E. Browning, *Über die Bestimmung von Cäsium und Rubidium als saure Sulfate und von Kalium und Natrium als Pyrosulfate*. Auf Grund mitgeteilter Vers. an reinen Salzen schließt Vf.: Cs- u. Rb-Salze flüchtiger SS. geben bei Behandlung mit Schwefelsäure im Überschufs und bei  $250$ — $270^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet saure Sulfate vom Typus  $\text{RHSO}_4$ , welche bei stärkerem Glühen in  $\text{R}_2\text{SO}_4$  übergehen. Cs-Salze zeigen Neigung, eine gröfsere Menge  $\text{SO}_3$  zurückzuhalten,

als der Formel  $\text{RHSO}_4$  entspricht; bei  $300^\circ$  besteht die Neigung zur B. von Pyrosulfat. Unter gleichen Bedingungen geben Na- u. K-Salze Pyrosulfate der Formel  $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , welche bei weiterem Glühen in neutrale Salze übergehen. Li giebt bei  $250$  bis  $270^\circ$  weder saure, noch Pyrosulfate. (Am. J. Science SILIMAN [4] 12. 301—4. Mittel. vom Kent chem. Lab. of Yale Univ.) Woy.

Otto Schmatolla, *Die maßanalytische Bestimmung des Eisens*. Bei der im deutschen Arzneibuche vorgeschriebenen Bestimmung des wirksamen Eisens in Ferrum reductum wird ein Zusatz von KJ besser ganz unterlassen, da dieser die Rk. sehr verzögert. Ein direkter Fehler dieser Methode ist die vorgeschriebene feine Zerkleinerung des Eisens, da Eisen in so feiner Verteilung sich schnell mit einer Oxydschicht überzieht und dadurch die Einwirkung des Jods erheblich verzögert wird. Dagegen ist ein größerer Überschuss von Jod wünschenswert. Vf. giebt daher für die Bestimmung des Fe red. folgende Vorschrift: 0,3 g werden in verschließbarer Flasche mit 5—10 ccm W. übergossen, die Flasche wird in k. W. gestellt, 1,6 g grob zerriebenes Jod zugesetzt u. bis zur Lsg. des Jods unter steter Bewegung im k. W. gehalten. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur u. zeitweiligem Bewegen wird das Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Thiosulfat titriert.

Bei Ferum pulveratum füllt Vf. die frisch bereitete schwefelsaure Lsg. anstatt auf 100 auf 200 ccm auf, giebt einen Teil davon in eine Glashahnbürette u. titriert etwa 2 ccm einer 2—3% ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. mit der Eisenlsg. namentlich gegen Ende sehr langsam, bis eine völlig klare u. farblose Lsg. erreicht ist. Diese wird mit Jod versetzt u. nach dem Arzneibuche weiter behandelt. (Pharm. Ztg. 46. 810. 9/10.) Woy.

L. L. de Konink, *Rhodankalium als Indikator bei der Reduktion von Eisenoxyd zu Eisenoxydulverbindungen*. (Z. anorg. Ch. 28. 175—76. — C. 1901. II. 661.) BÖTTGER.

Leidié u. Quenessen, *Über die Bestimmung des Platins und Iridiums in den Platinmineralien*. Die von E. LEIDIÉ angegebene Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 888 und Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 9; C. 1901. I. 64 u. 342) kann vereinfacht werden, wenn es sich nur darum handelt, das Platin zu bestimmen oder im Großen zu gewinnen. Das Mineral wird in Königsw. gel., die abfiltrierte Lsg. zur Trockne bei  $105$ — $110^\circ$  eingedampft, der Verdampfungsrückstand in W. gel. und die auf  $70^\circ$  erhitze Lsg. mit Na-Nitrit bis zur Neutralität gegen Lackmus u. dann mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bis zum Aufhören der B. des Nd. versetzt. Durch Filtration der zum Kp. erhitzten Lsg. werden die Nichtplatinmetalle abfiltriert. In die mit NaOH alkal. gemachte, auf  $70$ — $80^\circ$  erhitze Lsg. wird Cl eingeleitet und dadurch Osmium und Ruthenium in Form der flüchtigen Peroxyde entfernt. Die mit HCl neutralisierte Lsg. wird mit Na-Nitrit versetzt, um die Chloride wieder in Nitrite zu verwandeln.

Die Lsg. wird dann mit 30—35% KCl versetzt, dadurch wird Rhodium und Iridium als unl. Doppelnitrite gefällt. Das Filtrat wird mit HCl versetzt, um Pt u. Pd in Chloride überzuführen. Die beiden Metalle werden durch Formaldehyd gefällt, in Königsw. gel.,  $\text{PdCl}_4$  zu  $\text{PdCl}_2$  reduziert u. durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das Pt gefällt.

Will man noch Iridium neben Platin bestimmen, so wird die Lsg. nach Entfernung des Osmiums u. Rutheniums in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wird zur Bestimmung des Pt nach der oben beschriebenen Methode benutzt, der andere mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, wodurch das Iridium gefällt wird. Der Nd. wird mit H reduziert u. das Metall gewogen. Zur Ausführung der beschriebenen, schnellen Methode sind mindestens 5 g Mineral anzuwenden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 840—42. 5/10.)

HESSE.

J. Freundlich, *Ein scharfer Indikator zur Titration dunkler Fette*. Phenoltalein läßt bei der Titration dunkler Fette den Endpunkt der Rk. nur schwierig

oder überhaupt nicht erkennen. Nach BENEDIKT empfehlen DE NEGRI u. FABRIS ein Alkaliblau der Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING von ganz bestimmter Konstitution. Vf. fand das von den Höchster Farbwerken eingesandte diesbezügliche Präparat als unbrauchbar. Dagegen hat sich das von der gleichen Firma gesandte Alkaliblau II OLA vorzüglich bewährt, sowohl bei Parallelvers., wie auch im Vergleich mit Phenolphthaleïn. Für jede Titration benutzt man 10 ccm einer ca. 2% ig. Lsg. des Farbstoffs in 96% ig. A. (Österr. Chemiker-Ztg. 4. 441—42. 1/10. Ludwigsburg. Württemberg.) Woy.

C. H. L. Schmidt, *Über Jodoformnachweis und Jodoformzersetzung*. Zum Nachweis des Jodoforms verfährt Vf. wie folgt: Die bei Ggw. von Jod blaugefärbte Stärkelsg. wird mit  $H_2SO_4$  versetzt und von der dadurch niedergeschlagenen Jodstärke durch Filtrieren befreit. Das Filtrat versetzt man mit Nitrit, wodurch sich Jodwasserstoff (Jodstärkerk.) nachweisen läßt. Man filtriert und zers. das Jodoform mit Zinkstaub, wobei sich wieder ein Nd. von Jodstärke bildet. Mit Hilfe dieser Rkk. hat Vf. gefunden, daß das Jodoform bei 100°, selbst schon bei 80° und bei Luftzutritt, freies Jod abgibt, und daß bei Ggw. von W. und Glycerin das freier werdende Jod zum Teil in HJ ungewandelt wird; bei unvollkommenem Luftabschlufs sind die Bedingungen für die B. von HJ am günstigsten. Bei der Zers. des Jodoforms bildet sich neben Jod u.  $CO_2$  viel CO. Man kann die B. von CO zum Nachweis selbst geringer Mengen von Jodoform benutzen, indem man die zu untersuchende Substanz längere Zeit bei Luftzutritt auf 100° erhitzt und die dabei sich entwickelnden Dämpfe zunächst zur Beseitigung von J durch W. und dann durch Blut leitet. Auf diese Weise lassen sich noch 0,0427 g Jodoform erkennen. (Arch. internat. Pharmakodynamie u. Therap. 8. 110; Therap. Monatsh. 15. 545. Oktober. Referent: IMPENS.) PROSKAUER.

C. H. L. Schmidt, *Nachweis von Jodoform neben einigen bekannten organischen Jodverbindungen*. Neben Isopropyl-, Allyljodid und Dijodhydrin wird Jodoform dadurch festgestellt, daß letzteres ebenso wie Allyljodid durch Quecksilber und Chlf. sich extrahieren läßt, während sich Isopropyljodid nur durch Chlf. und Dijodhydrin weder durch Hg, noch durch Chloroform ausziehen läßt. Eiweißgehalt stört den Nachweis nicht. — Wenn man Jodoform in Glycerinsuspension längere Zeit auf 100° erhitzt, findet man neben CO u.  $CO_2$  in der Fl. selbst freies Jod, HJ und Spuren von Isopropyljodid. Dieses entsteht aus Allyljodid durch die Einw. von HJ, und letzteres wieder aus Glycerin und Jod. Das Allyljodid ist nur vorübergehend in der Fl. vorhanden und durch Geruch und physiologische Wirkung nachweisbar. (Arch. internat. Pharmakodynamie u. Therap. 8. 187; Therap. Monatsh. 15. 545—46. Oktober. Referent: IMPENS.) PROSKAUER.

P. Soltsien, *Zum Nachweis von Sesamöl*. Vf. wendet sich gegen eine persönliche Bemerkung BREMER's (S. 955), welche sich darüber aufhält, daß Vf. früher die Differenz zwischen Zuckersalzsäure und Furfuolsalzsäure so stark betont habe, jetzt aber nicht mehr davon spreche. Vf. würde auch jetzt noch Zuckersalzsäure vorziehen, wenn nicht die amtlichen Vorschriften die Verwendung von Furfurol obligatorisch machen würden. Daß Furfuolsalzsäure sich schon an sich rötet, hat Vf. unabhängig von SCHROTT-FIECHTL gefunden. Eine derartige Bestätigung einer Beobachtung kann nur wünschenswert sein. (Pharm. Ztg. 46. 771—72. 25/9. Görlitz.) Woy.

Ch. Annatò, *Die Sesamölbreaktionen bei Butteruntersuchungen*. Auf die Einwendungen von BREMER (S. 955) gegen die Zuverlässigkeit von Vf.'s Arbeitsweise erwidert Vf., ihm seien die zum einwandfreien Gelingen der Sesamölrk. nötigen Vor-

sichtsmafsregeln durchaus bekannt gewesen und von ihm beachtet worden. (Pharm. Ztg. 46. 772. 25/9.) Woy.

**H. Bremer**, *Nachweis von Fälschungen mit Margarine durch die Sesamölreaktion.* Vf. beantwortet die Entgegnungen von SOLTSIEN u. ANNATÒ (s. vorstehende Ref.). Er bleibt dabei bestehen, daß die Mitteilung über die von ANNATÒ innegehaltene Arbeitsweise einmal nicht ausführlich genug sei, das Mitgeteilte aber doch schon Angaben enthalte, aus denen der sachverständige Fachmann schließen muß, daß die Bedingungen der Rk. doch nicht genau genug eingehalten worden sind. Vf. citiert ferner einige Veröffentlichungen SOLTSIEN's, in denen er Widersprüche in den Angaben des letzteren findet. Nachprüfer der SOLTSIEN'schen Zinnchlorürrk. haben dieser die große Empfindlichkeit abgesprochen, sie gäbe nur bis 2% Sesamöl in Fettgemischen sicher an, würde somit nicht die Empfindlichkeit der Furfurolrk. haben.

Bezüglich der Angaben von AHRENS in einem Altonaer Butterfälschungsprozess hält Vf. das fragliche Fett für zweifellos verfälscht. Selbst wenn die Reaktionsstoffe des Sesamöls durch Fütterung mit Sesamkuchen in das Butterfett übergehen würden, so ist das nach allen Forschungen sicher nur bei so starker Sesamölfütterung möglich, daß durch sie die REICHERT-MEISSL'sche Zahl und Verseifungszahl weit tiefer herabgedrückt werden müssen, als wie 24—25, resp. 222—225. Zweck der Sesamölrk. ist nur eine Vorkontrolle. (Pharm. Ztg. 46. 818—19. 12/10.) Woy.

**A. Reinsch**, *Ist die Sesamölreaktion einer Butter beweisend für das Vorliegen einer Fälschung?* Über einen Butterfälschungsprozess, der Ende Juni dieses Jahres vor der Strafkammer des Landgerichts Altona sich abspielte, sind schon mehrfach irriige Mitteilungen gemacht worden. Das Gericht hat eine Entscheidung über den Wert der Sesamölrk. überhaupt nicht gefällt, sondern diese Frage völlig in der Schwebe gelassen. Vf. bedauert, daß die VIETH-SIEGFELD'schen Fütterungsverss. bei der großen praktischen Wichtigkeit ihrer Ergebnisse nicht unter Innehaltung aller Vorsichtsmafsregeln bei Anstellung der Rk. wiederholt worden sind. Nach den Ausführungen von KERP muß das damalige Ergebnis zum mindesten als unsicher bezeichnet werden. In Vf.'s Praxis haben weitere Unterss. den auf Grund der Sesamölrk. ausgesprochenen Verdacht einer Margarinebeimischung immer bestätigt, dagegen hat noch nie eine aus einer unverdächtigen Quelle stammende Butter die Sesamölrk. gegeben. (Milch-Ztg. 30. 643—44. 12/10. Altona.) Woy.

**P. Soltsien**, *Über das Vorkommen und den Nachweis von Sesamöl im Arachisöl des Handels.* TAMBOR behauptet in seiner Mitteilung (J. Pharm. Chim. [6] 13. 57; C. 1901. I. 422), daß die Fettsäuren von Arachisöl gleichfalls die BAUDOUIN'sche Rk. geben. Demgegenüber stellt nun Vf. fest, daß die Arachisöle — zur Unters. kamen 13 Öle von verschiedener Provenienz u. verschiedenem technischen Handelswert — in der Regel mit Sesamöl (0,25—15%) versetzt, bezw. verunreinigt sind. Dagegen gab vom Vf. selbst durch Extraktion von Rufisque- und Kamerunüssen mit PAe. gewonnenes Arachisöl keine Furfurolsalzsäurerk., selbstverständlich auch nicht die daraus abgeschiedenen Arachisölfettsäuren. — Die Kontrolle der BAUDOUIN'schen Rk. durch Prüfung nach MILLIAU hält Vf. nicht für entscheidend, da bei nur Spuren von Sesamöl diese in den Fettsäuren sich bisweilen nicht mehr werden nachweisen lassen, weil bei Abscheidung der Fettsäuren aus den Seifen meist wohl S. im Überschufs verwandt wird, u. der die Sesamölrk. bedingende Stoff gerade in verd. Mineralsäuren, auch Essigsäure und anderen SS., l. ist. 1% Sesamöl ist allerdings schon nach MILLIAU sehr deutlich nachweisbar. — Zinnchlorür ist bei der Prüfung der Fettsäuren auf Sesamöl nicht zu verwenden, da dasselbe auf die Fettsäuren sehr heftig unter Bräunung einwirkt. Schon in alten Ölen werden infolge der Ggw. von viel freien Fettsäuren mit diesem Reagens störende Braunfärbungen,

ja sogar Rosafärbungen erhalten. Letztere treten zwar viel langsamer ein, als die Sesamölrrk., doch empfiehlt es sich, in solchen Fällen Furfurolsalzsäure anzuwenden. Oder man kontrolliert eine schwache, mit Zinnchlorür erhaltene Färbung mit diesem Reagens, wie man in anderen Fällen eine Furfurolsalzsäurerk. mit Zinnchlorür kontrollieren muß. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 202—3. Okt. Görlitz.) ROTH.

G. Halphen, *Untersuchung trocknender Öle und der Öle von Seetieren*. Durch Abänderung der Vorschriften von HASURA ist Vf. zu einem Reagens gelangt, welches qualitativ die Ggw. von nicht trocknenden, von kleinen Mengen trocknenden (ausgenommen Nufsöl) Ölen und von Ölen, die von Seetieren herrühren, selbst in Gemischen, zu ermitteln gestattet. Das Reagens besteht aus 28 Volumteilen Eg., 4 Volumteilen Nitrobenzol und 1 Volum Brom. Zu 0,5 ccm des zu untersuchenden Öles setzt man 10 ccm des Reagens. Man verstopft das Röhrchen, das dieses Gemisch faßt, macht letzteres gleichmäßig und beobachtet, ob sich sofort oder erst später ein Nd. oder eine Trübung bildet. Diese wurden überhaupt nicht beobachtet bei Olivenölen, Mandelöl, Ricinus-, Erdnufs-, Coton- und Mohnöl, ferner nicht bei Ölen, die aus Schweineschmalz, und aus dem aus den Füßen vom Rind, Hammel und Pferden herstammendem Fett abgepreßt waren. — Bei folgenden Ölen wurde nach einer Stunde kein merkbarer Nd., wohl aber eine leichte Trübung erzeugt: bei Sesamöl und den oben genannten tierischen Ölen. Die letzteren gaben, wie man sieht, sehr unregelmäßige Resultate; der Grund hierfür muß noch ermittelt werden. — Dagegen gaben folgende Öle eine Trübung, bezw. einen Nd.: Nufs-, Hanf- und Leinöl verschiedener Herkunft, Öl von japanischen Fischen, Robbenthran (vom Hai, Kabeljau), vom Wallfisch und aus Spermacetum. Kolzaöl giebt eine sich wieder lösende Trübung und schichtet sich dann in zwei Fil.

Nach dieser Rk. lassen sich die Öle in zwei Gruppen teilen; zur ersten gehören die Fischfette und die trocknenden Öle, zur zweiten die nicht trocknenden Öle und die aus Säugetierfetten gewonnenen flüssigen Fette. Man kann aber auch mittels der erwähnten Rk. die Anwesenheit der zweiten Gruppe in der ersten nachzuweisen. Bei Kolzaöl läßt sich nach dem Eintritt der Trübung durch Zusatz von Ä. das Verschwinden der letzteren verhindern. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 359—65. 15/10. [24/9.])

PROSKAUER.

E. Ritter, *Methode zur quantitativen Abscheidung von Cholesterinen aus Fetten*. 50 g Fett werden in einer 1,5 l fassenden Porzellanschale mit 100 ccm A. und einer Lsg. von 8 g Natrium in 150 ccm 99% igem A. auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der A. verflüchtigt hat, dann 75 g NaCl und so viel W. zugegeben, daß der Schaleninhalt sich ganz oder doch größtenteils löst. Man verdampft zur Trockne, anfangs über freier Flamme, dann auf dem Wasserbade, schließlic in einem Trockenschrank bei 80°, pulverisiert die M. direkt in der Schale bis zu einem sehr feinen Pulver und extrahiert 9 Stunden lang in Papierpatrone und dem SOXHLET'schen App. mit Ä.

Zur Entfernung noch vorhandener Spuren von Seife u. Glycerin gießt man die äth. Lsg. in einen  $\frac{3}{4}$  bis 1 l haltenden Erlenmeyerkolben u. wäscht mit frischem Ä. einige Male nach, destilliert den Ä. ab, löst den Rückstand in möglichst wenig A., fällt durch Zugeben von W., filtriert, trocknet das Filter bei 60°, bringt den Hauptteil des Cholesterins vom Filter mit einem Spatel in ein gewogenes Kölbchen, spült die letzten Teile mit Ä. nach, trocknet bei 100—120° und wägt. Die Wirkung des NaCl kann nicht durch Sand oder Papier ersetzt werden. (Chem.-Ztg. 25. 872. 9/10. Mitteilung aus d. agr.-chem. Lab. d. eidgen. Polytechnikums in Zürich.) WOX.

## Technische Chemie.

**Ch. E. Acker**, *Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Ätzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse*. Über das Verf. ist nach den Patentschriften bereits berichtet worden. (DRP. 117 358. 118 049. 118 391. 119 361; C. 1901. I. 484. 650. 767. 977.) (Elektrochem. Ztschr. 8. 142—48. 1/10.) BODLÄNDER.

**L. Jatschewsky**, *Gediegenes Kupfer als färbendes Pigment*. Ein purpurgefärbtes Glas zeigte, daß seine färbenden Dendriten aus gediegenem Kupfer, nicht (wie früher angenommen wurde) aus Cuprit bestanden. (Verh. d. k. russ. min. Gesellsch. 37. 57; Z. Krystall. 34. 700—1. Ref. WOROBIEFF.) ETZOLD.

**E. Leduc**, *Neue Anwendungen von Puzzolanen*. Reiner, in Wasser gehärteter Cement enthält ca 25% CaO in Form von Kalkhydrat. Wird ein aus Cementmörtel gebildeter Block in Meerwasser getaucht, so entsteht durch Einw. des  $MgSO_4$  und des W. auf den Kalk und die im Mörtel vorhandenen Aluminate  $CaSO_4$  und ferner ein Doppelsalz  $(AlO_3)_2Ca_3 + 3CaSO_4 + 30H_2O$ , welch letzteres voluminöse Krystalle bildet und den Zerfall des Mörtels herbeiführt. Wird aber zur Darst. des Mörtels ein Gemisch von Cement und Puzzolanen verwandt, so verbindet sich der in Freiheit gesetzte Kalk des Cements mit dem Si des Puzzolans; ein derartiger Mörtel ist dem aus reinem Cement bestehenden Mörtel, wie die vom Vf. angeführten Beispiele beweisen, bedeutend an Haltbarkeit überlegen. (Mon. scient. [4] 15. II. 633—35. Oktober.) HENLE.

**H. Will**, *Die Farbe des Bieres und die Hefe*. In Anlehnung an einen Fall aus der Praxis. (Schluß v. S. 714.) Vf. studierte dann den Einfluß verschiedener Temperaturen auf die Entfärbung. In zwei Versuchsreihen (bei 6° u. 20°) erreichte die Entfärbung bei geringer Hefegabe und bei niedriger Temperatur, sowie langsamerer Entw. der Hefen einen höheren Grad als bei der höheren Temperatur mit rascherer Entw. und rascher verlaufender Gärung. Bei der stärkeren Hefegabe war bei dem einen der Verss. der Schlusseffekt bei höherer u. niedriger Temperatur der gleiche. Der zweite Vers. zeigte jedoch, daß unter Umständen auch in diesem Falle der Entfärbungsgrad bei niedriger Temperatur den bei höherer Temperatur erreichten, und zwar nicht unbedeutend übersteigen kann. — Die Entfärbungsenergie und das Entfärbungsvermögen der wilden Hefen ist bei niedriger Temperatur in der Regel größer, als bei höherer und größer, als bei der Kulturhefe, jedoch sind auch die wilden Hefen hinsichtlich ihrer Entfärbungsenergie u. ihres Entfärbungsvermögens unter sich sehr verschieden. Die wilden Hefen scheinen also bei niedriger Temperatur besonders günstige Bedingungen zur Entfaltung ihrer Reduktionskraft zu finden. (Z. ges. Brauw. 24. 569—73. 18/9. [Juni.] München Wissensch. Stat. f. Brauerei.) PROSKAUER.

**W. Windisch u. R. Hasse**, *Über den Pentosengehalt der Gerste und des Malzes, insbesondere über das Verhalten der Pentosane bei der Keimung*. Im Anschluß an die von TOLLENS u. GLAUBITZ über die Verteilung des Pentosangehaltes in der keimenden Gerste (J. f. Landw. 45. 97) angestellten Verss. haben Vf. die Frage aufgeworfen, wie sich bei der Herstellung von Malz, wobei ein Teil der Keimlinge entfernt wird, ein anderer Teil der neugebildeten Keime (Blattkeime) im Malzkorn verbleibt, die Zunahme an Pentosanen auf das Malzkorn und die Keime verteilt. Hierbei ergab es sich, daß die bei der Keimung neu gebildeten Pentosane ausschließlich auf die vegetativen Organe, Blattkeime und Wurzelkeime, entfallen, und daß das Material zum Aufbau dieser neu gebildeten Pentosane nicht den Pentosanen der

Gerste entstammt, vielmehr dem Stärke-, bezw. Zuckerbestand des wachsenden Kornes entnommen wird; den Pentosanen ist also keine Funktion als Reservestoffe zuzuschreiben. (Wchschr. Brauerei 18. 493—95. 4/10.) PROSKAUER.

E. Schell, *Theorien der Färberei*. Der Vf. giebt einen Überblick über die verschiedenen Theorien, welche den Übergang eines Farbstoffs auf die Faser zu erklären versuchen: die mechanische, chemische und WITT'sche Theorie, welche letztere die Übertragung des Farbstoffs auf die Faser mit dem Ausäthern einer Substanz aus ihrer wss. Lsg. vergleicht; er bespricht die auf diesem Gebiete und über die Konstitution der Farbstoffe ausgeführten Unters., besonders die neueren Arbeiten von HANTZSCH, GILLET, PRUD'HOMME, BRANDT, und kommt zu dem Schlufs, dafs eine befriedigende Erklärung des Färbens erst wird gegeben werden können, wenn über die Konstitution der Faser näheres bekannt ist. (Mon. scient. [4] 15. II. 625—32. Oktober.) HENLE.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8k. Nr. 123968 vom 21/2. 1900. [19/10. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Alizarinpräparaten in Pulverform für das Einbadverfahren*. Um ein Präparat zu erhalten, welches in haltbarer Form die Alizarinfarbstoffe mit der Beize vereinigt, werden trockene Alizarinfarbstoffe mit den mineralsauren Salzen der Metalle der Eisengruppe (*Aluminium-, Ferro-, Chromsulfat*) und äquimolekularen Mengen von *Alkalisulfiten*, *-bisulfiten* oder *-pyrosulfiten* trocken in geeigneten Mahlvorrichtungen innig vermischt. Den zur B. des Türkischroths erforderlichen Kalk kann man in Form von essigsauerm oder schwefligsaurem Kalk dem Präparat beifügen; doch kann dieser Zusatz auch dem Färber überlassen bleiben, weil seine Menge auch von dem Färbwasser abhängt.

Kl. 12i. Nr. 125207 vom 2/7. 99. [22/10. 1901].

Albert B. Frank, Charlottenburg, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums*. Die Darst. geschieht mittels elektrolytischer Reduktion von Bisulfiten in der Weise, dafs man als Kathodenfl. derart konz. Lsgg. der Bisulfite der alkal. Erden und des Magnesiums anwendet, dafs sich die entstandenen Hydrosulfite während der Elektrolyse in fester Form ausscheiden. Auf diese Weise werden die gebildeten Hydrosulfite der zersetzenden Einw. des Stromes und der Luft entzogen. Die gewonnenen Hydrosulfite eignen sich gut als Ausgangsprod. für andere Hydrosulfite und stellen auch für die direkte Verwendung eine sehr bequeme Form dar.

Kl. 12i. Nr. 125208 vom 16/3. 1900. [23/10. 1901].

Zühl & Eisenmann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von phosphor- und schwefelwasserstofffreies Acetylen lieferndem Calciumcarbid*. Aus der amerikanischen Patentschrift 596 999 ist der Zusatz von Manganverbb. bekannt, um bei dem Carbidverf. eine Schlacke zu erzeugen, in welche der Schwefel- u. Phosphorgehalt der Schmelzmischung übergeht, um mit der Schlacke entfernt zu werden. Gemäfs vorliegendem Verf. ist eine Schlackenbildung nicht erforderlich, sondern es werden den Bestandteilen der Schmelzmischung oder dieser selbst phosphor- u. schwefelfreie Lsgg. von Schwermetallen in einem dem Schwefel- und Phosphorgehalt der verwendeten Kohle

entsprechenden Verhältnis zugesetzt, so daß letzterer an das betr. Schwermetall gebunden wird, u. sich aus dem so gewonnenen Calciumcarbid bei der Behandlung mit W. zur Erzeugung des Acetylens kein Phosphor-, bezw. Schwefelwasserstoff entwickeln kann. An sich ist der Zusatz von Zinn und Blei oder deren Legierungen in fein verteilter Form zu der Schmelzmischung bei der Darst. von Erdalkalicarbid ebenfalls bereits bekannt, so beispielsweise durch das Patent 103367 (vgl. C. 99. II. 496), doch erfolgt hierbei ein sehr reichlicher Metallzuschlag, um durch B. leicht schmelzender Metallcarbide die Leitfähigkeit zu erhöhen.

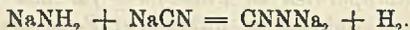
**Kl. 12i. Nr. 125303** vom 11/1. 1900. [25/10. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 112483 vom 24/5. 99.; vgl. C. 1900. II. 614.)

**Badische Anilin- u. Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form*. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin verbessert, daß man an Stelle der dort verwendeten Alkalihydro-sulfite andere l. Salze der hydroschwefligen S., wie Magnesium-, Zink- und Chrom-hydrosulfit verwendet. Die letzteren werden erhalten, wenn man Lsgg. von Zink-, Calcium-, Magnesium-, Chrom- etc. bisulfit mit Zinkstaub oder anderen für die Hydro-sulfitdarst. üblichen Reduktionsmitteln behandelt.

**Kl. 12k. Nr. 124977** vom 16/9. 1900. [22/10. 1901].

**Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt**, vorm. Roefsler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanamid*. Das Verf. beruht auf der Einw. von Natriumamid auf Cyannatrium, wobei sich unter Wasserstoffaustritt Dinatrium-cyanamid bildete, gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Natriumamid schm. bei ca. 120°. In etwas über dem F. erhitztes Natriumamid läßt sich Cyannatrium eintragen, ohne daß eine chemische Rk. eintritt; das Cyanid löst sich im Amid unverändert auf. Steigert man dagegen die Temperatur des Gemisches bis gegen 400°, so beginnt langsam Wasserstoffentw., u. in der Schmelze ist jetzt Cyanamid nachweisbar. Geht man mit der Temperatur über 400° hinaus, so tritt gegen 440° plötzlich Wasserstoffentw. mit explosionsartiger Heftigkeit auf, und bei richtigem Mischungsverhältnis besteht der Tiegelinhalt dann aus fast reinem Dinatriumcyanamid. Infolge der großen Reaktionsgeschwindigkeit bei ca. 440° ist der eben beschriebene Weg zur Darst. größerer Quantitäten des Dinatriumcyanamids nicht geeignet. Hierfür stehen folgende beiden Wege offen:

1. Man trägt in geschm. Cyanid langsam Amid ein, entweder geschm. oder fest. Je nach der Zeit, innerhalb welcher das Amid eingetragen wird, entwickelt sich dann mehr oder weniger heftig Wasserstoff, der sich entzündet u. mit langer Flamme aus dem Tiegel herausbrennt.

2. Man verfährt in der Weise, daß man auf geschm. Cyanid Amid im Entstehungs-zustande wie folgt einwirken läßt: Eine gewogene Menge Cyanid wird eingeschm., auf einer Temperatur nur wenig über seinem F. erhalten, darauf die berechnete Menge Natrium zugeführt — auf 49 Tle. Cyanid 23 Tle. Natrium — und nunmehr Ammoniak eingeleitet. Das Metall wird durch das Ammoniak in Amid übergeführt, das sofort im Entstehungsmoment mit dem Cyanid in Rk. tritt.

Bei allen angeführten Rkk. kann das Natrium ganz oder teilweise durch ein anderes Alkalimetall ersetzt werden. So erhält man aus Cyankalium u. Kaliumamid das Dikaliumcyanamid, aus Cyankalium und Natriumamid das Kaliumnatriumcyanamid; dieselbe Verb. erhält man aus Cyannatrium und Kaliumamid. Aus den so dargestellten Dialkalicyanamidverb. können auf bekannte Weise reines Cyanamid und dessen Verb. dargestellt werden, die wieder ebenso wie die Dialkalicyanamidverb. als Ausgangsmaterial zur Synthese anderer stickstoffhaltiger Körper dienen können.

Kl. 121. Nr. 125206 vom 1/6. 1900. [21/10. 1901].

**H. Fölsch & Co., Hamburg, Verfahren zum Reinigen des Chilisalpeters von Kaliumperchlorat.** Wie bekannt, enthält der Chilisalpeter als hauptsächliche Verunreinigung neben Chlornatrium Kaliumperchlorat. Die übliche Raffination des Chilisalpeters geschieht durch Umkrystallisieren aus Natronsalpetermutterlauge, die so lange benutzt wird, bis sie sich mit Chlornatrium gesättigt hat. Das in nur geringen Prozenten vorhandene Chlornatrium gestattet wegen seiner leichten Löslichkeit eine mehrmalige Verwendung der Mutterlauge zum Umkrystallisieren.

Die Sättigung der Mutterlauge mit dem in der Kälte sehr schwer l. Kaliumperchlorat tritt dagegen schon häufig nach der ersten, sicher aber nach der zweiten Operation ein, so daß bei weiterer Benutzung perchlorathaltigen Rohmaterials und der mit Perchlorat gesättigten Mutterlauge der raffinierte Natronsalpeter wohl frei ist von Chlornatrium, dagegen nicht von Kaliumperchlorat. Die Gesamtmenge des im Chilisalpeter vorhandenen Kaliumperchlorats geht dann in den raffinierten Natronsalpeter über. Durch das neue Verf. soll nun der Chilisalpeter von Kaliumperchlorat befreit u. zugleich das Kaliumperchlorat daraus gewonnen werden. Verwendet wird Chilisalpeter, dessen Perchloratgehalt bis zu 1% betragen darf, was meist der Fall ist. Ist mehr Perchlorat vorhanden, so läßt sich dieses Verhältnis durch Mischen leicht erreichen. Zum Umkrystallisieren von je 1000 kg Chilesalpeter wird 1 cbm Mutterlauge verwendet. Die Mutterlauge wird aus den Krystallisierpfannen bei 20° C. abgelassen. Sobald sich im raffinierten Salpeter Kaliumperchlorat nachweisen läßt, ist die bei 20° C. abgelaufene Mutterlauge mit Kaliumperchlorat gesättigt. Ehe nun neue Mengen Rohsalpeter verarbeitet worden, wird die Mutterlauge auf folgende Weise von Kaliumperchlorat befreit. Im zu verarbeitenden Chilisalpeter wird das Gewicht des Kaliumperchlorats bestimmt. Auf gefundene je 10 kg Kaliumperchlorat wird 1 cbm der bei 20° C. abgelassenen Mutterlauge auf 0° C. abgekühlt. Die dadurch abgeschiedene Salzmenge besteht aus Natronsalpeter u. Kaliumperchlorat, und zwar fallen aus 1 cbm 160 kg Salz aus: 150 kg Natriumnitrat u. 10 kg Kaliumperchlorat.

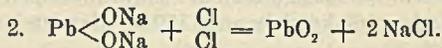
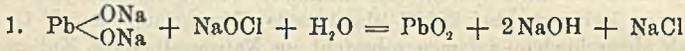
Die von diesem Salzgemenge getrennte Mutterlauge wird nun mit der eventuell restierende vereinigt. In diesem Gemisch wird die gewogene Menge Chilisalpeter h. aufgelöst u. umkrystallisiert. Die Lauge wird wieder bei 20° C. abgelassen, der zu verarbeitende Salpeter untersucht u. so fort, bis die Mutterlauge, mit Chlornatrium gesättigt, zum Eindampfen reif ist und durch neue Mutterlauge ersetzt werden muß. Die durch die Abkühlung erhaltene Salzmenge wird mit wenig k. W. gewaschen (160 kg mit ca. 200 l). Während das Natriumnitrat vollständig in Lsg. geht, löst sich nur wenig Kaliumperchlorat. Der größere Teil desselben, ca.  $\frac{2}{3}$ , bleibt in Form eines feinen Mehls zurück, welches, mehrmals mit k. W. gewaschen, ein technisch reines Prod. ergibt. Die durch das Auflösen des Salzgemenges erhaltene Lauge wird gesammelt. Sie ist gesättigt mit Natriumnitrat u. Kaliumperchlorat, enthält dagegen nur geringe Mengen Chlornatrium und tritt an Stelle nicht mehr verwendbarer, mit Chlornatrium gesättigter Lauge, nachdem dem Perchloratgehalt des Rohsalpeters entsprechend die nötigen Kubikmeter davon auf 0° C. abgekühlt worden sind.

Kl. 12n. Nr. 124512 vom 22/3. 1900. [24/10. 1901].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a/M., Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd.** Nach dem neuen Verf. findet eine direkte Umwandlung von Bleioxyden (Bleiglätte, Mennige und dgl.) in Bleisuperoxyd statt. Diese Umwandlung vollzieht sich in einer Lsg. des Chlorids eines Leichtmetalls oder anderer Halogensalze desselben, bezw. eines Gemisches von solchen, in welcher das Bleioxyd suspendiert wird, u. welche vermittelt einer unl. Anode (Platin, Kohle etc.) und einer Kathode aus beliebigem Metall, welche vorteilhaft in einem mit Pergamentpapier oder dichtem Zeug bespannten Rahmen steckt, bei ca. 3 Volt u. entsprechender Stromstärke elektrolysiert wird. Es entwickelt sich an der Anode keine Spur

von Chlor, während an der Kathode lebhaftere Wasserstoffentwicklung stattfindet, ohne daß sich nennenswerte Mengen schwammigen Bleies ausscheiden. Das in ständiger Bewegung gehaltene Bleioxyd färbt sich nach und nach braun, bis es gegen Ende der Elektrolyse schwarzbraun erscheint. Die Umwandlung des Bleioxyds in Superoxyd vollzieht sich quantitativ in der nach der Stromstärke zur Oxydation berechneten Zeit. Es ist durch Abkürzung dieser Reaktionszeit leicht möglich, jeden gewünschten Stärkegrad an Superoxyd dem Reaktionsprodukt zu geben, was bei der Bevorzugung von 80% Bleisuperoxyd seitens der *Zündholzfabrikanten* nicht unwesentlich ist. Der Vorgang der Umwandlung von Bleioxyd in Superoxyd ist bei diesem Prozeß folgendermaßen zu erklären:

Da bekanntlich Bleioxyd nur sehr unvollkommen von unterchlorigsauren Salzen zu Superoxyd oxydiert wird, so ist anzunehmen, daß bei diesem elektrolytischen Prozeß das sich bildende unterchlorigsaure Salz nicht direkt auf das in Suspension befindliche Bleioxyd einwirkt, sondern auf Bleioxydalkali, z. B.  $\text{Pb} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix} \right.$ , welches sich intermediär bilden und in Lsg. gehen muß. Hierin liegt nun auch zugleich der große Vorzug, den dieses Verf. gegenüber den üblichen besitzt. Denn nach den älteren Methoden mußte man stets ein Bleisalz in Lsg. mit unterchlorigsauren Salzen reagieren lassen, um hochprozentiges Superoxyd zu bekommen, nämlich entweder Chlorblei oder essigsaures Blei. Bei diesem Verf. jedoch ist ein besonders vorzunehmender Lösungsprozeß, z. B. mit Essigsäure oder Salzsäure, nicht nötig, denn das immer nur bei diesem elektrolytischen Prozeß in geringen Mengen vorhandene Alkali wird entsprechende Mengen Bleioxyd lösen, um dann sofort durch vorhandenes unterchlorigsaures Salz oder auch direkt durch Chlor zu Superoxyd und Chloralkali verwandelt zu werden gemäß den Gleichungen;



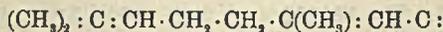
Sodann liegt ein Vorteil vor anderen elektrolytischen Verfahren darin, daß das Superoxyd nicht direkt an der Anode zur Abscheidung kommt, was ein kristallinisches Gefüge des Produktes veranlaßt, sondern daß bei der Bildung des Superoxyds in dem Zustande der Suspension dasselbe eine vollkommen pulverige und äußerst fein verteilte Beschaffenheit erhält.

Kl. 12. Nr. 124228 vom 31/3. 98. [21/10. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 75062 vom 8/9. 93.;

Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. R. 768; C. 94. II. 184.)

Haarmann & Reimer, Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Cyclocitralidenacetessigester* ( $\beta$ -Jononcarbonsäureester) und  $\beta$ -Jononcarbonsäure. Gemäß Patent 75062 werden Verbb. der Geranialreihe durch Einw. von starken Säuren in Isomere von niedrigerem Kp. und höherem D. übergeführt. Diese Eigenschaften zeigen auch diejenigen Verbb. der Citralreihe, welche durch Kondensation von Citral mit anderen Substanzen erhalten sind und den Citralrest:



noch unverändert enthalten, z. B. Pseudojonon (Patent 73089; Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. R. 319; C. 94. I. 807), Citralidencyanessigsäure (Patent 108335; C. 1900. I. 1177). Auch der „aliphatische *Citralidenacetessigester*“, dessen anderweitige Umlagerung in einen isomeren Ester gemäß Patent 124227 (vgl. S. 902) zu vermeiden ist, wird durch Einw. konz. oder nur wenig verd. Schwefelsäure in der Kälte in das entsprechende cyclische Isomere von höherem D. und niederem Kp. umgelagert. Durch Verseifen erhält man aus diesem Cyclocitralidenacetessigester (Jononcarbonsäureäthylester) die  $\beta$ -Jononcarbonsäure.

*Jononcarbonsäureäthylester*,  $C_{16}H_{24}O_3$ , aus Pseudojononcarbonsäureester siedet bei 100 mm bei ca. 215°; der reine aus der krystallisierten Jononcarbonsäure dargestellte Ester hat den  $Kp_{11}$ . 160°,  $D^{19}$ . 1,0387 und Brechungsindex  $n_D = 1,5110$ ; er krystallisiert bei niedriger Temperatur und schmilzt nach der Krystallisation aus niedrig siedendem Ligroin bei 49°. Die aus dem Jononcarbonsäureäthylester durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge dargestellte *Jononcarbonsäure*,  $C_{14}H_{20}O_3$ , schm. bei 203°, ist swl. in Ä., A. u. Bzl.; beim Erhitzen über den F. entsteht unter Kohlensäureabspaltung  $\beta$ -Jonon.

Kl. 12 q. Nr. 124907 vom 30/7. 99. [24/10. 1901].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren, bezw. Carbonsäuren der unsymmetrisch dialkylierten p-Phenylendiamine*. Bei der Wechselwirkung von *Chlornitrobenzolsulfosäure* oder *-carbonsäure*,  $Cl:NO_2:COOH$  (bezw.  $SO_3H$ ) = 1:4:6, u. *sekundären Aminen der Fettreihe (Dimethylamin oder Diäthylamin)*, welche entweder durch Kochen der wss. Lsg. in offenen Gefäßen oder durch Erhitzen derselben in geschlossenen Gefäßen bis auf 140° bewirkt wird, wird das Chlor unter Austritt von Salzsäure gegen den Rest des sekundärenamins ersetzt. Hierbei entstehen *Sulfo-, bezw. Carbonsäuren des p-Nitrodialkylanilins*. Die so erhaltenen Nitroprodukte geben nun bei der Reduktion *Sulfo-, bezw. Carbonsäuren des unsymmetrischen Dialkylparaphenylendiamins*. Bisher sind analoge Verbb. in gleicher Weise nicht dargestellt worden. Die bisher bekannt gewordenen *Amidodialkylanilincarbonsäuren* und *-sulfosäuren* wurden auf viel umständlicherem Wege erhalten (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 372; 14. 2176).

*Amidodimethylanilinsulfosäure*, in W. ll. kompakte, glänzende Krystalle, durch Reduktion der *Nitrodimethylanilinsulfosäure*, welche in W. ll. ist wie ihr Natriumsalz, das in schönen gelben Nadelchen erhalten wird, wenn man das Reaktionsprod. aus *nitrochlorbenzolsulfosaurem Natrium* u. *Dimethylamin* durch Versetzen mit Soda und Abreiben mit Wasserdampf vom überschüssigem Dimethylamin befreit, worauf das Na-Salz aus der gelbbraunen Lsg. auskrystallisiert. Fügt man zu einer verd. wss. Lsg. der Amidodimethylanilinsulfosäure einen Tropfen Eisenchlorid, so tritt eine prachtvolle Rotfärbung ein; bei der gemeinschaftlichen Oxydation der neuen S. mit Dimethylanilin und thioschwefelsaurem Natrium in essigsaurer Lsg. erhält man einen blauen Farbstoff.

*Amidodimethylanilincarbonsäure*, aus A. in derben Krystallen, F. 178°, durch Reduktion der *Nitrodimethylanilincarbonsäure*, dessen Natriumsalz in glänzenden, goldgelben Blättchen erhalten wird, wenn das Reaktionsprod. aus *Nitrochlorbenzoesäure* und *Dimethylamin* durch Versetzen mit Soda und Abreiben mit Wasserdampf vom überschüssigen Dimethylamin befreit wird, worauf das Na-Salz aus der gelbbraunen Lsg. auskrystallisiert. Das *salzsaure Salz der Amidodimethylanilincarbonsäure* ist sl. und bildet beim Eindampfen der wss. Lsg. graue, krystallinische Massen.

Kl. 12 q. Nr. 125095 vom 25/3. 1900. [23/10. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 74634 vom 25/4. 93.,

vergl. früheres Zus.-Pat. Nr. 120689; C. 1901. I. 1303.)

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung alkalischer, Eiweiß nicht koagulierender, antiseptischer Quecksilberverbindungen.** Gemäß dem Verf. des Hauptpatents, bezw. des ersten Zus.-Patents werden unter Verwendung solcher organischer Basen, die nicht toxisch sind und nicht Eiweiß koagulieren, wie *Äthylendiamin* und dessen *Alkylderivate*, wie *Diäthyläthylendiamin* und *Piperazin*, welche letzteres ebenfalls als ein Alkylderivat des Äthylendiamins anzusehen ist, oder unter Verwendung der *Carbonate* der genannten Basen entsprechend den Silberverb. des ersten Zusatzpatents Quecksilberverb. dargestellt. Von Quecksilbersalzen eignen sich außer den anorganischen auch die organischen und von diesen besonders die Quecksilberoxydulsalze. Die erhaltenen Kombinationen sollen als *Desinfiziens* und als *Ersatz für Sublimat* dienen, vor dem sie

eine Reihe Vorzüge besitzen, insbesondere den, daß sie eine geringere Reizwirkung auf die Haut ausüben. Beschrieben sind folgende Verbb.:

*Quecksilbercitratäthylendiamin*, aus *Quecksilbercitrat* und Äthylendiamin, weiße Nadeln, in W. sl., die Lsg. reagiert stark alkal. Der Quecksilbergehalt beträgt 43,1%. Sintert bei ca. 110°, bei 137° tritt Gasentw. u. Grauwerden ein. Bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade wird metallisches Quecksilber abgeschieden. Eine für Desinfektionszwecke geeignete antiseptische Fl. erhält man in einfacher Weise, indem man 1 kg Quecksilbercitrat mit etwa 2 l W. übergießt und unter Erwärmen 400 g Äthylendiamin zufügt, worauf man mit ca. 6—7 l W. verdünnt.

*Quecksilberchloridäthylendiamin*, weiße, in W. und A. unl. Nadeln, l. in wss. Äthylendiamin und daraus durch A. fällbar; färbt sich gegen 180° dunkel, bei 225° tritt unter starkem Aufschäumen Schmelzen ein.

*Quecksilbersulfatäthylendiamin*, weiße Nadeln, in W. sl., in A. wl. Es bräunt sich gegen 180°; gegen 210° tritt völlige Zers. ein ohne Schmelzen oder Aufschäumen.

*Quecksilbercyanidäthylendiamin*, weiße Nadelchen, in W. ll., in A. wl., schmilzt nach vorübergehendem Sintern bei 144—145° unter geringer Blasenentwicklung zu einer klaren Fl.

*Quecksilberacetatäthylendiamin*, entsteht beim Verdunsten der alkoh. Lsg. im Vakuum in farblosen Krystallen, sl. in A. und W.

*Quecksilberbenzoatäthylendiamin*, weiße, glänzende Blättchen, ll. in W., etwas schwerer in A., schmilzt, ohne sich dunkel zu färben, bei 107—108°.

*Quecksilbersalicylatäthylendiamin*, weißes Pulver, l. in wss. Äthylendiamin.

*Quecksilbernitratäthylendiamin*, weiße Krystalle, ll. in W., schwerer in A.

Mit den Alkylderivaten des Äthylendiamins erhält man analoge Verbb., von welchen die folgenden beschrieben sind:

*Quecksilberdiäthyläthylendiamin*. Das erforderliche *Diäthyläthylendiamin* wird durch Einw. von 2 Mol. Äthylenbromid auf alkoh. Lsgg. hochprozentigen Äthylendiamins erhalten. Gereinigt durch Lösen in A. und Fällen mit Ä., stellt die neue Verbb. weiße Krystalle vor, ll. in W., wenig hygroskopisch, F. 148—151° unter Zers.

*Quecksilbersulfatdiäthyläthylendiamin*, in W. ll., F. 124—125° unter Zers.

*Quecksilberchloriddiäthyläthylendiamin*, F. 159—160°, in k. W. schwer, in h. leichter l.

*Quecksilbercyaniddiäthyläthylendiamin*, F. 108—110°, in h. W. l.

*Quecksilbersuccinatdiäthyläthylendiamin*, in W. ll., F. 128—130° unter vollständiger Zers.

*Quecksilbersalicylatdiäthyläthylendiamin*, in W. l., F. 181—183°.

*Quecksilberacetatpiperazin*, zil. in W., schwärzt sich im Kapillarrohr bei 188° und schmilzt unter völliger Zers. bei 198°; durch Kochen mit A. wird sie zum Unterschied von Quecksilberacetat nicht verändert.

Quecksilbersalicylat-, -succinat-, -citrat lösen sich in überschüssigem Piperazin auf. Aus diesen Lsgg. scheidet A. unl. Fällungen aus. Anorganische Quecksilbersalze bilden mit Piperazin keine oder in W. wie in überschüssigem Piperazin unl. Verbb., wie z. B. Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid.

Anstatt von den betreffenden organischen Basen auszugehen, kann man, wie bereits oben angegeben, vorteilhaft auch deren Carbonate mit den Quecksilbersalzen in berechneten Mengen zusammenbringen. Löst man die Verbb. in W., oder bringt man in eine Lsg. des *Äthylendiamincarbonats*, bezw. des Carbonats eines Alkylderivats des Äthylendiamins ein Quecksilbersalz, so entsteht unter Kohlensäureentw. eine Lsg. desselben Prod., wie es bei Benutzung der freien Base gebildet wird. In manchen Fällen ist es angebracht, auf diese Weise die Lsgg. herzustellen, z. B. bei den Verbb., die hygroskopisch und daher nur unvollkommen ausfällbar durch A. sind. Mittels der Carbonate wurden dargestellt das Quecksilbercitratäthylendiamin und das *Quecksilbercitratpiperazin*.

**Kl. 12 q. Nr. 125096** vom 6/9. 1900. [21/10. 1901].

L. Wenghöfer, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Pikrinsäure*. An Stelle des bisher als Ausgangsmaterial für die Darst. der *Pikrinsäure* dienenden Phenols, das vielfachen Preisschwankungen ausgesetzt, geht das neue Verf. vom *Anilin* aus, und zwar wird die aus *Sulfanilsäure* durch Diazotieren erhaltliche *Diaxobenzolsulfosäure* mit *Salpetersäure* von solcher Konzentration in der Wärme behandelt, dass nach Beendigung des Eintragens der noch ca. 20% W. enthaltenden Diazoverb. die Stärke der S. ca. 40° Bé. beträgt. Nach einiger Zeit scheidet sich die *Pikrinsäure* zu ca. 90% der theoretisch möglichen Ausbeute aus.

**Kl. 12 q. Nr. 125133** vom 30/8. 1900. [21/10. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 122476 vom 21/8. 1900, vergl. S. 380.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Kondensationsprodukten aus  $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Dinitronaphtalin*. Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpatents die dort genannten Phenole (Kresol, Phenol, Resorcin, Naphtol) durch Phenolderivate, wie *Amidophenole*, *Phenolcarbonsäuren* etc., so gelangt man in derselben Weise zu alkalilöslichen Kondensationsprodukten.

*Kondensationsprodukt aus  $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Dinitronaphtalin u. Salicylsäure*, unl. in Ä., swl. in A., unl. in Bzl., wl. in Eg.; Lsg. in Natronlauge u. in konz. Schwefelsäure braun; in Salzsäure unl.

*Kondensationsprodukt aus  $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Dinitronaphtalin und p-Amidophenol*, unl. in Ä., wl. in A., unl. in Bzl., wl. in Eg.; Lsg. in Natronlauge: violettbraun, in konz. Schwefelsäure: braun; in Salzsäure unl.

*Kondensationsprodukt aus  $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Dinitronaphtalin und p-Amidosalicylsäure*, unl. in Ä., wl. in A., unl. in Bzl., wl. in Eg.; Lsg. in Natronlauge und in konz. Schwefelsäure rotbraun; in Salzsäure unl. Die neuen Körper sollen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Farbstoffen dienen. So liefert z. B. das p-Amidophenolkondensationsprodukt mit Polysulfid u. Chlorzink verschmolzen ein Schwarz, das Kondensationsprod. aus p-Amidosalicylsäure ein Braun.

**Kl. 22 a. Nr. 124789** vom 25/1. 1900. [19/10. 1901].

K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Diazo-farbstoffen aus Dioxytriazolmonosulfosäure*. Die aus dem Farbstoff *Sulfanilsäureoxo-amido-R-salz* erhaltene *Triazoltrisulfosäure* des Pat. 107498 (vgl. C. 1900. I. 888) lässt sich in eine *Dioxytriazolmonosulfosäure* überführen, welche sich mit Diazoverbb. zu wertvollen Azofarbstoffen vereinigt. Die neue *Dioxytriazolmonosulfosäure* wird erhalten durch Verschmelzen der *Triazoltrisulfosäure* mit der dreifachen Menge 60% ig. Natronlauge durch ca. 5 Stdn. bei 220—240° C., Lösen der Schmelze in Wasser u. Ausfällen der *Dioxytriazolmonosulfosäure* mit Salzsäure. Lässt man nun gleiche Moleküle Tetrazoverb. u. *Dioxytriazolmonosulfosäure* aufeinander einwirken, so erhält man Zwischenprodd., welche die Fähigkeit besitzen, sich mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, Amidophenols, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu Tetrazofarbstoffen zu vereinigen. Lässt man 1 Mol. Tetrazoverb. auf 2 Mol. *Dioxytriazolmonosulfosäure* einwirken, so erhält man einfache Tetrazofarbstoffe. Aber auch die aus Tetrazoverbb. mit Aminen oder Phenolen gebildeten Zwischenprodd. kuppeln sich mit der *Dioxytriazolmonosulfosäure* leicht zu Farbstoffen. Die so erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle ohne Beize blau bis rot an und zeichnen sich durch große Farbkraft, gutes und gleichmäßiges Aufgehen, sowie gute Wasch- u. Lichtechtheit aus.

**Kl. 22 a. Nr. 124790** vom 28/8. 1898. [24/10. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Diazofarbstoffe aus Chlor-o-amidophenol-p-sulfosäure*. Violette

bis blauschwarze sekundäre Diazofarbstoffe werden erhalten, wenn man die Diazoverb. der *Chlor-o-amidophenol-p-sulfosäure* mit  $\alpha$ -Naphthylamin oder 1-Naphthylamin-6- oder 7-sulfosäure kombiniert u. die gebildeten Zwischenfarbstoffe nach neuerlicher Diazotierung mit  $\alpha$ -Naphthylamin oder  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtholsulfosäure vereinigt.

Die Darst. der Chlor-o-amidophenol-p-sulfosäure (OH : NH<sub>2</sub> : SO<sub>3</sub>H : Cl = 1 : 2 : 4 : 6) gelingt leicht aus der entsprechenden Nitroamidophenolsulfosäure (Säure I) des Pat. 121427 (vergl. C. 1901. I. 1396), indem die Diazoverbindung derselben nach der GATTERMANN'sche Methode mit molekularem Kupfer in salzsaurer Lösung behandelt u. die entstehende Nitrochlorphenolsulfosäure reduziert wird. Die so dargestellte S. ist in k. W. schwer, in h. ll. u. krystallisiert daraus in derben, kurzen Krystallen; sie ist wl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind ll. in W., u. die Lsgg. sind meist schwach rötlich gefärbt. Swl. ist das Bleisalz, welches sich auf Zusatz von Bleiacetat zur h. wss. Lsg. der S. nach kurzer Zeit in farblosen Nadeln abscheidet. Beim Behandeln mit Salzsäure u. Nitrit entsteht eine gelb gefärbte Diazolösung, welche grünen Dichroismus zeigt. Den daraus erhaltenen neuen Farbstoffen ist eine außerordentliche Ausgiebigkeit u. Deckkraft gemein. Außerdem besitzen sie hervorragende Lichtechtheit und haben die Eigenschaft, daß ihre Färbungen durch Nachbehandeln mit Chromaten blauere, bezw. grünere Töne liefern, welche den höchsten Ansprüchen in bezug auf Walk-echtheit, Waschechtheit u. Lichtechtheit genügen. Es zeigt sich somit, daß die Einfügung von Chlor im Molekül der o-Amidophenol-p-sulfosäure von ähnlicher Wirkung ist, wie die Nitrogruppe.

Kl. 22b. Nr. 125134 vom 11/9. 1900. [22/10. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung alkaliechter Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe*. Nach Patent 125 580 (folgt später) werden wertvolle, blaue alkaliechte Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe erhalten, wenn man Tetraalkyldiamidobenzhydrole mit der symmetrischen Dibenzyl-m-xylidindisulfosäure kondensiert und die entstandenen Leukosulfosäuren oxydiert. Die wertvollen Eigenschaften dieser Farbstoffe sind darauf zurückzuführen, daß sich die beiden Methylgruppen des Xylidinrestes in o-Stellung zum Methankohlenstoffatom befinden. Es wurde nun gefunden, daß zwei zum Methankohlenstoffatom orthoständige Methylgruppen auch dann den gleichen überraschenden Effekt, insbesondere eine nahezu vollkommene Alkaliechtheit hervorrufen können, wenn sie sich nicht in demselben Benzolkern befinden, sondern auf zwei verschiedene Kerne verteilt sind. Derartige, außerdem gut walkechte Farbstoffe werden durch Kondensation von einem Molekül *p-Dialkylamidobenzaldehyd* mit zwei Molekülen *Methyl- oder Äthylbenzyl-m-toluidinmonosulfosäure* und nachfolgende Oxydation der entstandenen Leukodisulfosäure erhalten. Dieselben Leukodisulfosäuren lassen sich natürlich auch in der Weise herstellen, daß man den *p-Dialkylamidobenzaldehyd* mit dem Alkylbenzyl-m-toluidin kondensiert u. die erhaltene Leukobase nachträglich sulfiert.

Die Kondensation geschieht durch längere Zeit anhaltendes Erhitzen der Komponenten mit Schwefelsäure zum Kochen am Rückflußkühler. Durch vorsichtiges Neutralisieren mit Natronlauge wird die Leukodisulfosäure abgeschieden und durch Behandeln der z. B. essigsauren Lsg. mit Bleisuperoxyd in die tiefblaue Farbstofflsg. übergeführt, welche Wolle in saurem Bade tiefblau, bezw. rötlichblau färbt.

Kl. 22a. Nr. 125136 vom 17/11. 1900. [23/10. 1901].

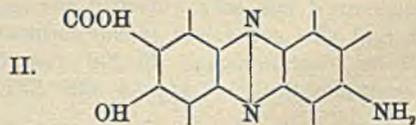
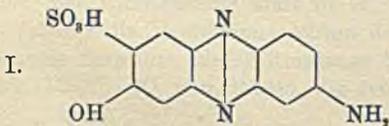
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs*. Durch Erhitzen des aus *p-Amidophenol* und *Nitrosophenol* in wss. Lsg. erhältlichen Kondensationsprod. mit Schwefel und Schwefelalkali wird ein schwarzer substantiver Baumwollfarbstoff erhalten. Das Kondensationsprod. (bereits WESELSKY und BENEDIKT,

LIEBIG's Ann. 196. 343, versuchten aus *p*-Amidophenol und Nitrosophenol *p*-Azophenol,  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , zu erhalten) stellt in trockenem Zustand ein dunkles, schwach metallglänzendes Pulver dar, das in h. W. und verd. SS. fast unl. ist und von Sodalsg. mit blauer, von Natronlauge mit roter Farbe aufgenommen wird. In A. II. mit brauner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen nach Rot umschlägt. Die chemische Natur des Kondensationsproduktes ist noch nicht festgestellt, doch scheint es in keiner näheren Beziehung zum *p*-Amidophenol mehr zu stehen.

Kl. 22 a. Nr. 126175 vom 11/8. 1900. [23/10. 1901].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen, violett bis bordeaux färbenden Baumwollfarbstoffen aus Oxyderivaten von Azinen*. Oxyderivate der Azine oder deren Alkyl- oder Alkylderivate liefern beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali Baumwolle direkt violett bis bordeaux färbende Schwefelfarbstoffe. Als Typus eines derartigen Ausgangsmaterials gilt das *Amidooxyphenazin* (NIETZKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2975). Ganz ähnliche Farbstoffe liefern dessen Sulfo- und Carbonsäure, welche nach NIETZKI's Arbeitsweise durch Oxydation der *Diamidooxydiphenylaminsulfosäure*, bzw. *Diamidooxydiphenylamin-carbonsäure*,  $(\text{SO}_3\text{H})^5 \cdot (\text{OH})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2$ ,<sup>4,6</sup> bzw.  $(\text{COOH})^5 \cdot (\text{OH})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2$ ,<sup>4,6</sup> mit geeigneten Oxydationsmitteln, am besten Weldonschlamm in alkal. Lsg. erhalten werden. Die Diphenylaminderivate selbst werden zweckmäßig durch Kondensation von *Dinitrochlorbenzol* mit *p*-Amidophenolsulfosäure ( $\text{OH} : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ ), bzw. *p*-Amidosalicylsäure ( $\text{OH} : \text{COOH} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ ) u. nachfolgende Reduktion erhalten. Die nach diesem Verf. dargestellte *Amidooxyphenazinsulfosäure* von der Konstitution I. bildet ein zinnoberrotes, krystallinisches Pulver, wl. in k., leichter l. in h. W. mit orangeroter Farbe, welche durch verd. Natronlauge in Reingelb, u. durch Mineralsäuren in Reinrot übergeht; durch überschüssige Mineralsäure wird die freie Sulfosäure als rotes krystallinisches Pulver ausgefällt. In h. A. ist die freie Sulfosäure wl. mit orangener Farbe und schwach gelber Fluoreszenz. Konz. Schwefelsäure löst die Azinsulfosäure mit braunroter Farbe, die Lsg. wird beim Verdünnen mit wenig W. schmutzig grün, beim Verdünnen mit viel W. rein rot. Wird diese Amidooxyphenazinsulfosäure im Autoklaven mit verd. SS. erhitzt, so entsteht unter Abspaltung der Sulfogruppe das NIETZKI'sche Amidooxyphenazin. Diese Sulfosäure ist ferner dadurch charakterisiert, daß sie beim Schmelzen mit Schwefel und Alkalisulfiden selbst bei hohen Temperaturen einen bordeauxvioletten Farbstoff liefert; ihre Konstitution muß daher verschieden von der in der Patentschrift 120561 (vergl. C. 1901. I. 1130) benutzten, als Amidooxyphenazinsulfosäure bezeichneten Substanz sein, da letztere nach den Angaben der Patentschrift unter gleichen Bedingungen einen schwarzen Farbstoff liefert.

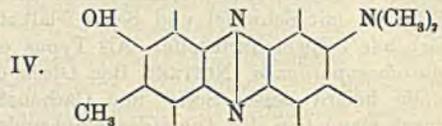
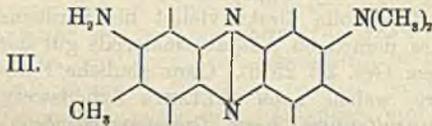
Die Amidooxyphenazincarbon-säure der Konstitution II. zeigt ganz analoge Eigen-



schaften, wie die entsprechende Sulfosäure, nur sind ihre Salze mit Mineralsäuren leichter l. in W. als die entsprechenden Salze der letzteren und werden daher im Gegensatz zu diesen selbst durch überschüssige Mineralsäure nur schwierig aus wss. Lsg. ausgefällt. Der durch Verschmelzen der Carbonsäure mit Schwefel u. Schwefelalkalien erhaltene Farbstoff zeigt ganz ähnliche Nüance und Eigenschaften, wie der aus dem Amidooxyphenazin selbst gewonnene.

Durch Einführung von Alkyl- oder Alhylgruppen in einen der Azinstickstoffe wird die Nüance der Farbstoffe erheblich modifiziert. Die Farbstoffe werden reiner und lebhafter. So liefert z. B. das *Safranol* (JAUBERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 273) einen rein blauvioletten Farbstoff. Ebenso erhält man aus dem *Äthosafranol* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1183) u. den *Safraninonen* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 274) rotviolette bis violette Farbstoffe.

Auch die Sulfo- und Carboxylderivate der erwähnten Substanzen eignen sich in gleicher Weise zur Darst. der neuen Farbstoffe, so z. B. die Sulfo- und Carbonsäure des Phenosafranols (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1184 u. 1185). Wird der unter dem Namen Toluylenrot bekannte Farbstoff (s. Formel III.) mit der ungefähr vierfachen Menge W. im Autoklaven auf 140–160° 15–20 Stdn. lang erhitzt, so entsteht daraus ein Azinfarbstoff, der im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in verd. kaustischen Alkalien leicht mit ringelber Farbe löslich ist u. wahrscheinlich die Konstitution Formel IV.



besitzt. Wird dieser mit Schwefel und Schwefelnatrium geschmolzen, so entsteht daraus ein Farbstoff, der Baumwolle direkt echt braunviolett färbt. Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsperoxyd, Chromat etc., verändern dieses in Braunviolett auf der Faser zum reinen Bordeauxrot.

Kl. 221. Nr. 124428 vom 6/1. 1901. [21/10. 1901].

Arthur Jeffery, Muster Green, *Vorrichtung zum Schmelzen von Marineleim*. *Marineleim* ist ein in W. unl., aus *Kautschuk*, *Naphta* und sonstigen Bestandteilen hergestellter *Leim*, welcher allgemein zum Leimen von Holzgegenständen und in besonderem auch zum Leimen der Schiffsplanken verwendet wird. Um die Mischung zum Schmelzen zu bringen und aus dem Schmelzgefäß den geschm. Leim in die zu leimende Fuge einfließen zu lassen, bedient man sich eines mobilen App. Derselbe besteht aus einem die zu schmelzende M. aufnehmenden und von Rohren durchquerten Gefäß, welches innerhalb eines auf einem Wagen angeordneten zweiten Gefäßes derart angeordnet ist, daß Heizgase in den freibleibenden Raum zwischen den beiden Gefäßes und durch die Rohre hindurchstreichen können, während der auf die Heizrohre aufgelegte und von dort in den darunter befindlichen Teil des Schmelzgefäßes herabschmelzende Marineleim durch ein an dem inneren Gefäß angeordnetes und mittels Ventil verschließbares Rohr direkt in die zu füllende Fuge geleitet wird.

Schluss der Redaktion: den 21. Oktober 1901.