

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 21.

20. November.

Anorganische Chemie.

Karl Garzarolli-Thurnlackh, *Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen*. Die Mitteilung betrifft Verss., die schon vor der Publikation der Arbeiten von BRUNCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1832; C. 1900. II. 286) und PÉCHARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1705; C. 1900. II. 159) abgeschlossen waren. Die Verss. erstreckten sich besonders auf die Analyse der Prodd. der Einw. von ozonhaltigem Sauerstoff auf Kaliumjodidlsg., und zwar bestimmte Vf. die durch Schwefelkohlenstoff ausschüttelbare Jodmenge durch Titrieren mit Kaliumarsenit die als Hypojodit oder in anderer Form vorhandene Jodmenge und schliesslich das gesamte, im freien und gebundenen Zustande vorhandene Jod.

Die Erfahrungen des Vf.'s bestehen darin, dass eine konz. Lsg. von Jodkalium fünf Minuten nach der Vermischung mit Ozon freies Jod, KOH, Hypojodit, Jodat und Perjodat enthält. Den Nachweis des letzteren hat Vf. zum erstenmal geführt. Über die Umsetzung dieser verschiedenen Stoffe ist zu erwähnen, dass das Hypojodit nach längerer Zeit vollständig, das Perjodat zum grössten Teil verschwindet, die Menge des Jodats zunimmt und grössere Mengen J und KOH erhalten bleiben. Günstigere Bedingungen für die B. des Perjodats, aber ungünstigere für die des Hypojodits bestehen beim Einleiten von Ozon in eine Jodkaliumlsg. Der wirkliche Nachweis von Kalium- und Wasserstoffperoxyd konnte bisher nicht geführt werden. Die bei der Einw. von Ozon auf Jodkalium gelegentlich auftretenden Nebel enthalten ein auf Kaliumarsenit einwirkendes Jodoxyd.

Bei der Einw. von Ozon auf KBr-Lsg. bildet sich Hypobromit u. etwas Brom; ferner enthält die Lsg. Bromat. (Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien. Math.-naturw. Klasse 110. IIb. 787—807. [4/7.*] Sep. v. Vf.) BÖTTGER.

Arthur Wiesler, *Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate*. In der Einleitung giebt der Vf. eine Übersicht über die Erfahrungen, die über diese Verbb. vorliegen. Trimetaphosphate. Zwei nach LINDBOOM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 122) und v. KNORRE (Z. anorg. Ch. 24. 381; C. 1900. II. 519) dargestellte Präparate von Natriumtrimetaphosphat zeigten übereinstimmende Leitfähigkeit. $\lambda_{1034} = 119,4$, $\lambda_{33} = 48$ bei 25° in Quecksilbereinheiten. Die Wertigkeit der Trimetaphosphorsäure ergibt sich nach der OSTWALD-WALDEN'schen Regel zu 2,76, demnach ist die S. dreibasisch. Die Verss. über das Verhalten des trimetaphosphorsäuren Natriums beim Erhitzen ergaben, dass das Metaphosphat beim Erwärmen und Aufkochen der Lsg. weder in Ortho-, noch in Pyrophosphat übergeht, da sich weder die Leitfähigkeit änderte, noch mit Magnesiamischung eine Fällung eintritt. Demgemäss beruht die Angabe FLEITMANN's anscheinend auf einem Irrtum. Die Überführungszahlen des Natriumtrimetaphosphats bestimmte Vf. mit dem App. von JAHN. Die des Anions ist 0,590, die des Kations 0,410. Die resp. Wanderungsgeschwindigkeiten sind bei 25° 70,4 u. 49. Das *Bariummetaphosphat* zeigt normale Dissociationsverhältnisse. $\lambda_{2048} = 125,5$, $\lambda_{131} = 64,7$. Bei der Analyse des Salzes

ergab sich, daß die von GRAHAM gemachte Angabe, daß Metaphosphorsäure die Fällung von Schwefelsäure als BaSO_4 beeinträchtigt, unrichtig ist. *Mangantrimetaphosphat* (aus MnCl_2) bildet kleine, weiße Krystalle: $\text{Mn}_3 \cdot 2(\text{PO}_3)_3 + 11\text{H}_2\text{O}$; $\lambda_{2043} = 111,7$, $\lambda_{232} = 336$. Das *Silbersalz* ist schwierig rein zu gewinnen. — Mit CuSO_4 -Lsg. giebt Natriumtrimetaphosphat nach mehrtägigem Stehen im Vakuum-exsikkator blaue Krystalle der Zus. $\text{Cu}_2\text{P}_3\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die B. von Pyrophosphat konnte auch nicht bei Zusatz von Alkalilauge zur Neutralisation der entstandenen S. vermieden werden. Mit *Zinkacetat* wurde ebenfalls ein Pyrophosphat, und zwar *Zinknatriumpyrophosphat* erhalten. Mit Kadmiunjodid giebt die Lsg. von Natriumtrimetaphosphat bei Zusatz von A. einen Nd. der Zus. $\text{CdNa}_4(\text{PO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Hexametaphosphat. Das durch Schmelzen von $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und rasches Abkühlen erhaltene Natriumsalz zeigt ziemlich wechselnde Zus., was von einem Gehalt an Ammoniak herrührt. Ein nach dem Verf. von v. KNORRE dargestelltes Salz ergab $\lambda_{1024} = 53,4$, $\lambda_{33} = 31,2$. Die Lsgg. sind sehr unbeständig, weshalb nichts über die Basizität der S. ausgesagt werden kann. Während sich Trimetaphosphat von Orthophosphat mit Magnesiamischung trennen läßt, ist dieselbe Methode für das Hexaphosphat nicht geeignet. (Z. anorg. Ch. 28. 177—209. 24/10. Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. kgl. techn. Hochschule.) BÖTTGER.

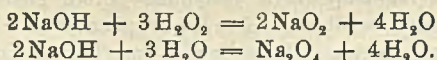
F. Fittica, *Über die Oxydation von Bor zu Siliciumdioxid und die Reduktion von Borsäure zu Kieselsäure*. Vf. hat bei Behandlung von Bor mit Kalium, Natrium, KOH oder NaOH in Silberschale stets eine dunkle, schmierige, in W. l. Masse bekommen, aus welcher nach dem Ansäuern Kohlenstoff isoliert werden konnte. Dasjenige aber, was beim Reinigen dieses graphitartigen Kohlenstoffs in die alkal. Lsg. überging, bezw. was sich aus letzterer nach Abscheidung des Kohlenstoffs durch S. fällen liefs, war lediglich Kieselsäure. Das verwandte Alkali war kieselsäurefrei gewesen. Die Menge der erhaltenen kohlenstoffartigen M. schwankte von 0,7—78,79%. Die Behandlung dieses Prod. mit Chromsäure lehrte jedoch, daß die vermeintliche Kohle eine Verb. oder ein Gemisch mit Silicium war, welches durch Verbrennen mit Chromsäure erst zerstört wurde, dagegen der Behandlung mit Salzsäure sowohl, als auch mit Kali völlig widerstand.

Beim Eintragen eines Gemisches von 2 Tln. Bor mit 11 Tln. KClO_3 in ein solches von 6 Tln. konz. Schwefelsäure mit 2 Tln. W. und weiterer Erhitzung der M. unter Hinzufügen neuer kleiner Mengen Chlorat war schliesslich nicht die geringste Menge von Borsäure mehr durch Curcumapapier nachzuweisen. Dagegen waren einmal 27,1%, ein anderes Mal 39,33% des angewandten Bors Kieselsäure gebildet. Wurde umgekehrt Borsäure in reiner KOH-Lsg. mit Natrium behandelt, so wurde ebenfalls bis 5% Kieselsäure erreicht. Die Reduktion wird durch Zinkstaub unterstützt. Die Kieselsäure wurde in allen Fällen durch ihre Unlöslichkeit in W., Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure, sowie völlige Löslichkeit in Natronlauge geprüft.

Auf Grund seiner Verss. hält Vf. Bor für eine Siliciumsauerstoffverb., vielleicht noch in Vereinigung mit Kohlenstoff. (Chem.-Ztg. 25. 919—30. 23/10.) Woy.

Harry Thornton Calvert, *Über die Alkalisalze des Hydroperoxyds in wässriger Lösung*. (Vgl. BREDIG S. 14.) Es wurde geprüft, ob Wasserstoffsperoxyd sich wie eine Säure verhalte. Wenn das der Fall ist, mußte es in alkal. Lsg. gebunden sein bis auf den durch Hydrolyse frei gebliebenen Teil. Es mußte daher aus alkal. Lsg. sich durch Amylalkohol das Wasserstoffsperoxyd in geringerem Verhältnis ausschütteln lassen, als bei gleicher Konz. aus wss. Lsg. Der Vers. ergab, daß durch 1 Mol. Ätznatron $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasserstoffsperoxyd gebunden werden. Wenn Wasserstoffsperoxyd Basen zu neutralisieren im stande ist, muß auf Zusatz von

Wasserstoffsperoxyd die katalytische Einw. der Basen auf die Verseifung der Ester verkleinert sein. Der Versuch bestätigte auch diesen Schluss. Die Leitfähigkeit von Neutralsalzen wird durch Wasserstoffsperoxyd nur wenig verringert. Dagegen wird die Leitfähigkeit von Basen durch Wasserstoffsperoxyd erheblich verringert, weil die Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen grösser ist als die der Anionen des Wasserstoffsperoxyds. Bei konstant gehaltener Konzentration des Alkalimetalls sinkt mit steigendem Zusatz von Hydroperoxyd die molekulare Leitfähigkeit und nimmt schliesslich einen ziemlich konstanten Wert an. Dafs das Wasserstoffsperoxyd in alkal. Lsg. thatsächlich Anionen bildet, wurde durch Überführungsversuche nachgewiesen. Das Wasserstoffsperoxyd wandert nach der Anode. Die Beweglichkeit des Anions ist 48,5. Aus den Ausschüttelungsversuchen folgt, dafs bei Ggw. eines Überschusses von Wasserstoffsperoxyd, durch welchen die Hydrolyse zurückgedrängt wird, 1 Mol. Ätznatron $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasserstoffsperoxyd bindet. Danach müfste die Formel, z. B. des Natriumsalzes von Wasserstoffsperoxyd, NaO_2 oder Na_2O_4 sein, je nachdem die Gleichung statt hat:



Die Gefrierpunktserniedrigungen von Lsgg. von Wasserstoffsperoxyd in Natronlauge führten zur Annahme, dafs die erste Gleichung gilt, dafs also die Anionen des Wasserstoffsperoxyds die Formel O_2' oder eine Hydrats davon, z. B. $\text{O}_3\text{H}_2'$, besitzen. Es bleibt noch die Prüfung der Möglichkeit, dafs sich Wasserstoffsperoxyd nicht an das Anion OH, sondern an das Kation anlagert. Wenn letzteres der Fall wäre, müfste die Löslichkeitserniedrigung, die z. B. Kaliumchlorat durch den Zusatz von Kaliumionen erfährt, vermindert werden, wenn die Kaliumionen durch Wasserstoffsperoxydaddition verschwinden, d. h. es müfste Kalilauge bei Ggw. von Wasserstoffsperoxyd die Löslichkeit von Kaliumchlorat nicht oder weniger erniedrigen als für sich. Der Versuch ergab, dafs thatsächlich die Löslichkeitserniedrigung durch Kalilauge durch Ggw. von Wasserstoffsperoxyd kleiner wird und schliesslich ganz verschwindet. Das führt aber der Vf. nicht auf die B. komplexer Kaliumhydroperoxydionen zurück, sondern auf die Veränderung des Lösungsmittels, da ohne Kalilauge durch Hydroperoxyd die Löslichkeit des Kaliumchlorats gesteigert wird. (Man könnte diese Löslichkeitssteigerung auch auf die B. von komplexen kaliumhaltigen Ionen zurückführen, so unwahrscheinlich solche auch sind, da bei Verminderung der Kaliumionen durch Komplexbildung die Menge der Chlorationen zunehmen mufs. Referent.) (Z. physik. Ch. 38. 513—42. 18/10. Leipzig.)

BODLÄNDER.

S. Tanatar, *Molekularverbindungen des Wasserstoffsperoxyds mit Salzen*. Durch Lösen von KF in 15% H_2O_2 (auf 1 Mol. KF 2 Mol. H_2O_2), Eindampfen in einer Porzellanschale bei 50°, solange keine lebhaftere Zers. eintritt, und Behandeln nach Abkühlung mit A. im Scheidetrichter erhielt Vf. zwei Schichten, von denen die untere bei nochmaligem Behandeln mit A. grosse, nadelförmige, monokline Krystalle der Zus. $\text{KF} + \text{H}_2\text{O}_2$ absetzte. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle sind bis 70° beständig. Der Stoff ist offenbar eine Doppelverb., da die molekulare Depression des F, 50,9, beinahe gleich der Summe der Depression der Komponenten ist. Der Teilungskoeffizient des H_2O_2 aus 1,5% Lsg. der Verb. zwischen A. und W. = 0,108 (der des H_2O_2 in 0,25—0,5% Lsg. 0,109). Im festen Zustande ist die Verb. sehr beständig. Aus einer Lsg. von Na_2SO_4 in 3% H_2O_2 scheidet sich nach Eindampfen und Fällen mit A. eine Verb. der Zus. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ aus, die sich ziemlich rasch unter Abgabe von H_2O_2 zers. Aus einer alkal. Lsg. von NaNO_3 scheidet sich ein krystallinischer, anscheinend einheitlicher Stoff der Zus. $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ab, dessen Lösungswärme $-18,720$ cal. mit der Summe der Lösungs-

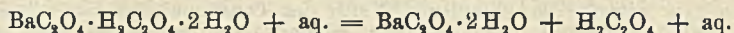
wärmen von NaNO_3 u. $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ —19,893 cal. gut übereinstimmt. (Z. anorg. Ch. 28. 255—57. 24/10. Odessa. Chem. Lab. d. Neuruss. Univ.) BÖTTGER.

Berthelot, *Neue Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf Silberoxyd*. Die Versuche sind in der Absicht unternommen worden, die Frage nach der B. höherer Silberoxyde bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd wiederholt zu prüfen (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 897; C. 1901. I. 1086. 1194; vgl. BAEYER u. VILLIGER S. 1040). Es wurden die Wärmetönungen bei der Behandlung von frisch gefälltem Silberoxyd mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Milchsäure gemessen. In parallelen Vers. wurde das Silberoxyd vor der Einw. der SS. mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, und es wurde dann die Wärmetönung bei der Einw. von SS. auf das durch das Wasserstoffsuperoxyd modifizierte Produkt gemessen. Das Silberoxyd verwandelt sich unter dem Einfluß des Wasserstoffsuperoxyds augenfällig; es geht in eine tief schwarze M. über. Bei der Behandlung mit SS. wird das unveränderte Silberoxyd glatt unter schnell beendeter Wärmeentw. gelöst. Das mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte Prod. giebt nach Zusatz der S. nur eine mäßige Temperaturerhöhung. Die Rk. ist aber damit nicht beendet; vielmehr erfolgt eine sehr geringe, zuletzt nicht mehr meßbare Temperatursteigerung noch viele Minuten nach dem Zusatz der Säure. Soweit die Wärmeentwicklung meßbar ist, ist die molekulare Neutralisationswärme des modifizierten Prod. bei der Einw. von Schwefelsäure 4,5 Cal., während sie bei der Einw. dieser Säure auf unverändertes Silberoxyd 18,75 Cal. ist. Macht man die vom Vf. nicht gebilligte Annahme, daß ein Drittel des Silbers als Metall dem Silberoxyd beigemischt ist, und deshalb von der S. nicht angegriffen wird, so müßte die Neutralisationswärme immer noch 12,5 statt 4,5 Cal. sein. Das nach der ersten Einw. der S. zurückbleibende Prod. kann demnach weder das gewöhnliche Silberoxyd, noch metallisches Silber sein. Die Gasentwicklung bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd ist genau dem aktiven Sauerstoff des angewandten Wasserstoffsuperoxyds gleich. Der Vf. glaubt, daß die mechanischen Erschütterungen und die Behandlung an der Luftpumpe, denen BAEYER seine Prodd. unterworfen hat, verhindert hat, daß er das höhere Silberoxyd auffand, dessen Existenz der Vf. annimmt, das aber sehr labil ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 555—69. [14/10.*]) BODLÄNDER.

U. Antony u. G. Magri, *Über die Ursachen, welche die Braunfärbung des Schwefelammoniums bei Gegenwart eines Nickelsalzes hervorrufen*. Vf. schließen aus ihren Unters., daß die Färbung, die das Schwefelammonium bei Ggw. eines Nickelsalzes annimmt, hauptsächlich der B. des *Sulfids*, NiS_2 , zuzuschreiben ist, das bei successiver Sulfurierung des anfänglich niedergeschlagenen NiS sich bildet. Dieses Sulfid, ziemlich beständig gegen verd. HCl , zers. sich mit HNO_3 unter Freiwerden von S, wird von H_2S in keiner Weise verändert und l. sich in Schwefelammonium mit Braunfärbung. Jedoch befindet sich das NiS_2 im $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, wie die Messungen der elektrischen Widerstände dieser Fll. ergaben, nicht eigentlich im Lösungszustande, aber andererseits ist es auch nicht als ein wahres Kolloid anzusehen, vielmehr befindet es sich nach Ansicht der Vf. in einem der Übergangszustände, die zwischen der eigentlichen Lsg. und dem kolloidalen Zustand zu existieren scheinen. (Gaz. chim. ital. 31. II. 265—74. 19/10. [29/6.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

E. Groschuff, *Über Bariumoxalate. Studien über die Löslichkeit der Salze*. Neutrales Bariumoxalat. Die Unters. erstreckt sich auf die verschiedenen Hydrate dieses Salzes, von denen der Vf. alle in der chemischen Litteratur angeführten bis auf das Monohydrat bestätigte. Das *Dreieinhalbhydrat*, kleine, zugespitzte Nadeln, wird am sichersten durch langsames Zufügen einer konz. Lsg. von 1 Teil $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ zu einer konz. Lsg. von 2 Teilen BaCl_2 bei 0° erhalten. Das trockene Salz ist bei

18° ziemlich beständig, bei höherer Temperatur verwittert es langsam zu Halhydrat. Das *Dihydrat* wird durch Zers. des sauren Oxalats $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit W. bei Zimmertemperatur nach der Gleichung:



erhalten, wozu das W. jedoch öfter erneuert werden muß, oder bei allen Rkk., bei denen vorübergehende B. von saurem Oxalat angenommen werden kann. Es bildet sechseckige, monokline Tafeln, die oberhalb 50° leicht in das Hemihydrat übergehen. — Das *Hemihydrat* entsteht aus den anderen Hydraten oder dem Anhydrid durch Behandeln mit W. oberhalb 50°. Die Verwandlung von Hemihydrat in Dihydrat bei Ggw. von W. findet nur sehr langsam statt. — Das *wasserfreie* Salz bildet wie das Hemihydrat schräg abgeschnittene, sonst regelmässige, vierkantige Primen, wahrscheinlich des monoklinen Systems. Aus den Hydraten wird es erst durch Erhitzen auf 140–150° erhalten.

Die Bestimmung der Löslichkeit wurde durch Eindampfen von 400–500 ccm der Lsg. und Wägen des Ba als BaCO_3 ausgeführt. Die Löslichkeit in Grammen BaC_2O_4 in 1000 g Lsg. ist für $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bei 0° 0,058, bei 30° 0,170; für $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 0° 0,053, bei 70° 0,152, bei 73° 0,285; für $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bei 0° 0,087, bei 40° 0,151, bei 75° 0,188, bei 100° 0,211.

Die Löslichkeitskurven stehen in der Beziehung, daß die des *Hemi-* u. *Dihydrats* sich bei 40° schneiden, unterhalb ist das Dihydrat, oberhalb das Hemihydrat mit der flüssigen Phase beständig. Die Kurve des *Dreieinhalbhydrats* verläuft oberhalb, der des Di- und unterhalb der des Hemihydrats. Bei etwa 22° schneidet sie die Kurve des Hemihydrats. — Mit der Angabe von KOHLRAUSCH und ROSE (bei 18° 0,074 g BaC_2O_4 im Liter) stimmt das Ergebnis des Vf. für das Dihydrat (0,084) besser überein als mit denen von BUCHHOLZ, SOUCHAY und LENSSEN.

Das saure Bariumoxalat wird beim Lösen zers.; in der Kälte bildet sich neben Oxalsäure Di-, bei höherer Temperatur Hemihydrat. Aus der Löslichkeitstafel der Komponenten ist ersichtlich, daß sich das Salz nur unterhalb 0° unzersetzt löst und bis 100° im „Umwandlungsintervall“ befindet. Die Natur der Bodenkörper ist nicht sicher festgestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3311–25. 26/10. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.)

BÖTTGER.

Charles Baskerville, *Über die Existenz eines neuen mit Thorium vergesellschafteten Elements*. Es gelang dem Vf., aus dem Thorium einen neuen Körper abzuscheiden, welchen er nach seinen vorläufigen Verss. für ein Element hält und mit dem Namen *Carolinium* (Cn) belegt.

Fällt man eine neutrale aus sorgfältig gereinigtem Hydroxyd dargestellte Thoriumlsg. mit SO_3 , oder erhitzt man eine Lsg. von Thoriumhydroxyd in Citronensäure, so fällt das reine Th fast völlig als basisches Sulfid, bezw. als weisses, amorphes Citrat aus. Die D. des daraus durch Glühen erhaltenen fast reinen Thoroxyds schwankte zwischen 9,188–9,38. Da neue Element bleibt in Lsg. u. kann im ersten Falle durch NH_3 als Hydroxyd, im zweiten durch Eindampfen der Lsg. u. Glühen des Rückstandes als Oxyd gewonnen werden. Letzteres zeigte die D. 10,36–10,53 in Prodd. verschiedener Darst. — Beim Eindampfen der citronensauren Lsg. schieden sich im zurückbleibenden Sirup einige Krystalle aus, aus denen ein Oxyd von der D. 8,47–8,77 erhalten wurde. Was dies für ein Körper ist, konnte noch nicht festgestellt werden.

Das neue Element ist radioaktiv, und es scheint, daß das Thorium nur dieser Beimengung seine Radioaktivität verdankt.

Es wurden noch vorläufige Atomgewichtsbestimmungen mit Hilfe des aus reinem Thordioxyd erhaltenen Thoriumtetrachlorids ausgeführt und die Werte 222,13, 223,2

und 223,3 für Thorium erhalten, welche zeigen, daß das Atomgewicht bisher zu hoch bestimmt ist. Es ist dies jedenfalls der konstanten Ggw. des Körpers von höherer D. zuzuschreiben, dessen Atomgewicht zwischen 260 u. 280 zu liegen scheint. Ähnliche Resultate betreffs der komplexen Natur des Thoriums sind kürzlich auch von BRAUNER (Proceedings Chem. Soc. 17. 67; C. 1901. I. 1036) auf anderem Wege erhalten worden.

Die Arbeit ist nur als vorläufige Mitteilung zu betrachten und soll in kurzem ergänzt u. erweitert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 761—74. 25/10. [1/6.] University of North Carolina.)
FAHRENHORST.

Otto Ruff, *Über das Eisenoxyd und seine Hydrate*. Vf. hat die Unters. des kolloidalen Eisenhydroxyds wieder aufgenommen, um die Bildungsbedingungen der Hydrate des Eisenoxyds zu erforschen, u. ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Das rote kolloidale Eisenhydroxyd geht unter hohem Druck (annähernd 5000 Atm.) unter W. im Verlaufe relativ kurzer Zeiträume in ein wirkliches Hydrat über, und zwar in Brauneisenstein bei Temperaturen bis ca. 42,5°, in Göthit bei ca. 42,5—62,5°, und darüber in Hydrohämätit. Die obere Temperaturgrenze für die B. des letzteren wurde noch nicht aufgefunden. Damit ist dargethan, daß die Art des jeweils sich bildenden wirklichen Hydrats des Eisenoxyds, ebenso wie sich dies bei allen bisher untersuchten Salzhydraten feststellen liefs, im wesentlichen nur von der Tension des Wasserdampfes seiner Umgebung abhängig ist. — 2. Die gelbe Modifikation des Eisenhydroxyds ist kein wahres Kolloid, wie dies VAN BEMMELEN annimmt, da sein Wassergehalt durch hohen Druck selbst bei einer Temperaturänderung zwischen 40 und 70° kaum beeinflusst wird. — 3. Aus einer Zusammenstellung alles dessen, was an thatsächlichem Material bisher bekannt ist, zieht Vf. den Schluss, daß unter gewöhnlichen Druck- u. Temperaturverhältnissen das rote Kolloid zunächst sehr langsam in wasserfreies Oxyd übergeht; dieses nimmt, gleichzeitig mit diesem Prozeß, jedoch langsamer W. auf und verwandelt sich zuletzt in Brauneisenstein, welcher unter n. Verhältnissen das einzig wirklich stabile Hydrat des Eisenoxyds darstellt. — 4. Aus dem Gesagten folgt, daß reines Roteisenerz aus seinem Hydrate nur bei höherer Temperatur, also z. B. im Granitkontakt, gebildet werden, aus dem Kolloid aber nur unter Annahme besonders günstiger Verhältnisse während seiner Dehydratierung hervorgehen kann. — Der vom Vf. zur Erzeugung des nötigen Druckes benutzte App. ist im Original abgebildet und genau beschrieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3417—30. 26/10. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Federico Millosevich, *Krystallographisches Studium der Luteokobaltiamperchlorate von Hugo Alvisi*. I. Diperchloratchlorid des Luteokobaltiammoniums, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{Cl}(\text{ClO}_4)_2$, gelbe, rhomboëdrische Krystalle beim Verdunsten der wss. Lsg. im H_2SO_4 -Exsikkator; zeigen negative Doppelbrechung. — II. Perchlorat des Luteokobaltiammoniums, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$, aus wss. Lsg. leicht erhaltliche gelbe, monometrische Krystalle. (Gaz. chim. ital. 31. II. 285. 19/10. [31/7.])
ROTH.

Hugo Alvisi, *Untersuchungen über die Perchlorate. Perchlorate des Luteokobaltiamins und Bemerkungen über die Metallammoniumverbindungen*. I. Mitteilung. Diperchloratchlorid des Luteokobaltiammoniums, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}(\text{ClO}_4)_2$. B. Auf Zusatz einer k. gesättigten Lsg. von 5,5 g Ammoniumperchlorat, NH_4ClO_4 (3 Mol.) zu einer k. gesättigten wss. Lsg. von 4 g Luteokobaltiaminchlorid (1 Mol.). Aus w. W. je nach ihrer Gröfse mehr oder weniger intensiv gelb gefärbte Krystalle, die die typische Zers. der Perchlorate in N, Chlor u. W. zeigen, wobei in sekundärer Rk. sich CoCl_2 bildet. — Perchlorat des Luteokobaltiammoniums, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$. B. Beim Erhitzen a. einer wss. Lsg. von Kobaltperchlorat (rotes, zerfließliches Salz) mit überschüssigem Ammoniumperchlorat u. Ammoniak auf Zusatz von KMnO_4 (oder besser

NaMnO_4) bis zum Eintreten einer intensiven dunkelgelben Färbung und b. glatter aus einer Lsg. von Kobaltperchlorat mit Bleidioxid, Ammoniak und überschüssigem Ammoniumperchlorat, bis die filtrierte Fl. intensiv gelb erscheint. Krystalle, die beim Ansäuern mit konz. HCl das vorher beschriebene Chlorid bilden und etwa bei derselben Temperatur, wie dieses, explodieren. — Verss., andere Perchlorate darzustellen, gelangen nicht, und berichtigt Vf. noch eine Angabe in DAMMER's Handbuch der Anorgan. Chemie 1893. S. 465, bezüglich eines Salzes der Formel $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2 \cdot \text{MnO}_4$ von KLOBB, da dieser nach dem Original (C. r. d. l'Acad. des sciences 103. 384) nur ein Salz $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \cdot (\text{MnO}_4)_3$ und ein anderes unbekannter Zus. beschreibt; für letzteres käme wohl ehestens die Formel $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}(\text{MnO}_4)_2$ aus Analogiegründen in Betracht. — Die Bestimmung des Co, NH_3 und Cl in den beschriebenen Verbb. geschah in der gewöhnlichen Weise; der ClO_4 -Rest wurde als KClO_4 ermittelt, indem das Salz durch konz. wss. KOH zers., abfiltriert, eingengt, mit Essigsäure schwach angeäuert, eingedampft u. mit absolutem A. aufgenommen wurde, da KClO_4 nach ROSCOË bei Ggw. von A. und Kaliumacetat fast unl. ist. (Die Methode giebt etwas zu niedrige Werte.) Im Chlorid wurde das Gesamtchlor nach Zers. des Salzes mit KOH in gewöhnlicher Weise bestimmt. — Den Schluss der Arbeit bilden theoretische Betrachtungen über die Konstitution der Metallammoniumverbb., und nimmt Vf. an, dass in diesen der Stickstoff in zwei Formen auftritt, in denen vom Ammoniumtypus NX^4 und in denen vom Ammoniaktypus NX^3 . (Gaz. chim. ital. 31. II. 289—301. 19/10. [31/7.] Chem. Lab. R. Scuola. Ingegneri. Rom.)

ROTH.

N. Tarugi, *Bezüglich der Quecksilberoxychloride*. Die bisher in der Litteratur beschriebenen *Quecksilberoxychloride* erwiesen sich bei der Nachprüfung sämtlich als schwer trennbare Gemische von unbestimmter chemischer Zus. Dagegen entstand das *Oxychlorid*, $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$, beim Fallenlassen kleiner Würfel von vollkommen weissen Bildhauermarmor von zuckerartiger Struktur in eine bei 15° gesättigte Lsg. im Ätzensublimat. Beim Stehen im diffusen Licht schieden nach 15 bis 20 Tagen sich kleine, gelbe Kryställchen ab, die an Zahl und Gröfse immer zunahmten, mechanisch gesammelt, mit W. gewaschen und zuletzt im Vakuum getrocknet wurden. Beim Kochen mit W., Alkalien oder auch beim trockenen Erhitzen zerfallen sie in HgCl_2 u. HgO ; verd. HNO_3 verwandelt sie in ein weisses, amorphes Pulver. — Wird eine mit dem doppelten Volum destillierten W. verd. gesättigte HgCl_2 -Lsg. in der oben beschriebenen Weise behandelt, so erscheinen auch nach etwa 15—20 Tagen sehr feine, schwarze bis 1 cm lange Krystalle eines *Oxychlorids* der Formel $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$, während in einer mit dem dreifachen Volum destillierten W. verd. HgCl_2 -Lsg. sich unter denselben Bedingungen sehr dünne, rotgefärbte Krystalle eines *Oxychlorids*, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$, bilden. In ihrem chemischen Verhalten sind die drei beschriebenen Oxychloride völlig gleich. — Unaufgeklärt ist bisher noch, dass diese Quecksilberoxychloride nicht auftreten bei Verwendung von amorphem CaCO_3 oder Marmor von nicht zuckerartiger Struktur; in diesen Fällen entsteht nur ein rotviolett gefärbtes Gemisch verschiedener Oxychloride. (Gaz. chim. ital. 31. II. 313—20. 19/10. [Juli.] Pisa. Chem. pharmaz. Univ.-Inst.)

ROTH.

L. Vanino u. O. Hauser, *Über Doppelsalze des Wismuthodanids mit Rhodankalium*. 1: 3-Wismuthodanidrhodankalium, $\text{Bi}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{KCNS}$. Eine Wismutnitratmannitlsg. wird mit der berechneten Menge Rhodankalium versetzt, die Lsg. mit dem 3—6-fachen Volum Alkohol versetzt und stehen gelassen. Nach Abfiltrieren des Mannits und Salpeters wird die Lsg. abgedampft. Der Rückstand wird umkrystallisiert. Die Krystalle sind ziegelrot, ziemlich beständig, ll. in A. Durch W. werden sie unter Abscheidung weisser bis gelblicher, amorpher Pulver zersetzt. —

1: 9-Wismutrhadanidrhodankalium, $\text{Bi}(\text{SCN})_3 \cdot 9\text{KONS}$. Darst. wie oben, nur mit viel KONS. Tiefrote Krystalle mit grünlichem Flächenschimmer, hygroskopisch. Die Verb. zers. sich zu einer schmierigen roten Masse, ebenso alkoh. Lsgg., verd. Lsgg. geben gelbe, amorphe Ndd. Die rote Verb. ist wahrscheinlich ein Zwischenprod. der sehr leicht erfolgenden Zers. des Wismutsulfocyanids in Schwefelwismut. Die entsprechenden Doppelsalze mit Ammoniumrhodanid sind auf diesem Wege nicht rein zu erhalten. (Z. anorg. Ch. 28. 219—22. 24/10. [7/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

BÖTTGER.

L. Vanino u. O. Hauser, *Über die Einwirkung von Mannit auf Wismutnitrat*. I. Über die Löslichkeit von Wismutnitrat in wässriger Mannitlösung und über die Eigenschaften derartiger Lösungen. Beim Zerreiben von krystallisiertem Wismutnitrat mit Mannit entsteht nach einiger Zeit eine klebrige M., die mit W. eine klare Lsg. giebt, aus der sich auch bei sehr starkem Verdünnen mit W. kein basisches Salz abscheidet. Die Beständigkeit ist besonders groß, wenn das Nitrat und der Mannit im Molekularverhältnis 1 : 1 stehen. Lösungen, die aus einem Gemisch von $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $1\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ bereitet sind, färben sich gelb bis schwarz und entwickeln Stickstoff und nitrose Dämpfe. Durch Mineralsäuren werden basische Salze gefällt. Zn, Sn, Fe fallen metallisches Wismut; Kupfer löst sich unter Gasentwicklung in der bei der Wechselwirkung entstandenen Salpetersäure, ohne Wismut zu fällen. Beim Eindampfen der Wismutmannitlsgg. findet vollständige Zers. unter Abscheidung eines weissen, unlöslichen Pulvers statt. Die Lsgg. ändern beim Aufbewahren in sehr bemerklicher Weise ihre Eigenschaften. Frische Lsgg. geben mit Alkalilauge Wismutmetahydrat, mit A. eine Abscheidung von Mannit. Nach einigem Stehen verfärben sich die Lsgg. und geben mit Alkalilauge weisse, im Überschuss des Fällungsmittels l. Ndd. — Durch A. werden aus Lsgg., die kürzere Zeit gestanden haben, Ndd. gefällt, die Wismut, Mannit und NO_3 enthalten.

II. Die salpetersäurefreien Verbindungen des Mannits mit Wismut. Nach dreimonatigem Stehen einer Wismutnitratmannitlsg. wurde durch A. ein von Salpetersäure freier Nd. gefällt, der nicht vollständig rein erhalten werden konnte, dessen Zus. aber der Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)_2$ entsprach. Es ist ein gelblichweisses, in KOH und NaOH, jedoch nicht in NH_3 und $\text{Ba}(\text{OH})_2$, l. Pulver, das beim Erhitzen langsam unter teilweiser Reduktion zu Wismut verbrennt. — *Wismutoxyd-mannithydrat*, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Füllen von Lsgg. von 1 Mol. Wismutnitrat u. 2 Mol. Mannit nach hinreichend langem Stehen mit A. Krystallinischer Nd., in W. vollkommen klar l.; beim Stehen oder durch Zusatz von SS. wird die Lsg. zers. Das Leitvermögen für den elektrischen Strom ist sehr klein, beim Elektrolysen fällt ein Gemenge von Metall und Metahydrat. — *Wismutoxydmannit*, $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)_4$, durch Erhitzen des Hydrats auf 130° , blaßgelbes Pulver, unl. in W., l. in KOH oder NaOH.

III. Über die Wismutnitratmannitlösungen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Wismutsalzen. Aus den Lsgg. fällt Oxalsäure weisses *Wismutoxalat*, Citronensäure das *Citrat*, Gallussäure das *Subgallat*. K_2CrO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sowie KJ geben die bekannten Fällungen. Salicylsäure und Campfersäure fällen die entsprechenden Wismutsalze als weisse Pulver. Boraxlsg. giebt einen weissen Nd. (Z. anorg. Ch. 28. 210—18. 24/10. [7/7.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.)

BÖTTGER.

P. Melikoff u. P. Kasanezky, *Fluorvanadinverbindungen*. Kaliumvanadindioxyfluorid. Die Vf. haben die Frage über die Auffassung dieser Verb. als Verb. von Fluorkalium mit Vanadindioxyfluorid, $\text{VO}_2\text{F} \cdot 2\text{KF}$, oder als K-Salz einer

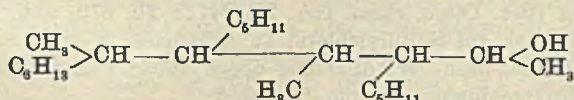
Fluorvanadinsäure, $(\text{KO})_2 : \text{V} + (\text{F})_3$, durch das Verhalten zu Wasserstoffsperoxyd zu entscheiden gesucht. Sie gehen bei der Prüfung der Frage von der Voraussetzung aus, dafs im ersteren Falle das Verhältnis $\text{F} : \text{K}$ unverändert bleiben werde; im zweiten Falle wird bei Ersatz von F durch OH oder HO , Kaliumpervanadinat oder solche Verb. von Fluor erhalten, in denen das K das F überwiegt. Bei der Einw. von H_2O_2 auf $\text{VO}_2 \cdot \text{F} \cdot 2\text{KF}$ wurde eine krystallinische Masse von der Farbe des Kaliumbichromats erhalten, deren Analyse das Verhältnis $\text{O (aktiv)} : \text{F} : \text{K} : \text{V} = 4 : 4 : 4 : 3$ ergab. Bei stufenweiser Einw. von H_2O_2 auf die Doppelverbindung stellt sich heraus, dafs sich das Verhältnis des $\text{F} : \text{K}$ verändert; die Menge von F verringert sich aber nicht proportional mit der Menge des K . Daraus schlossen die Vff., dafs 3 Atome des F im Molekül der Doppelverbindung an V gebunden sind, und dafs aus der Verb. nach Ersatz von F durch Wasserstoffsperoxydreste neben anderen Prodd. auch Pervanadate gebildet werden.

Dem Ammoniumvanadindioxyfluorid, $\text{VOF}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$, legen die Vff. die Struktur $(\text{NH}_4\text{O})_2 : \text{V} : (\text{F})_2 \cdot (\text{F}_2\text{NH}_4)$ bei. Bei der entsprechenden Behandlung wie beim K -Salz ergibt sich ein der K -Verb. ähnliches Prod., rhombische und monokline Prismen von der Farbe des $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, die sich mit saurer Rk. in W. l. und mit verd. H_2SO_4 H_2O_2 geben. Bei der Einw. von größeren Mengen H_2O_2 bilden sich ähnliche Prodd. wie beim K -Dioxyfluorid, das Verhältnis $\text{F} : \text{NH}_3$ ändert sich von 4 : 4 in 1 : 4. Durch wiederholte Behandlung mit H_2O_2 erhielten Vff. eine gelbe Substanz in rhombischen Tafeln von der Zus. $(\text{NH}_4)_5 \cdot \text{V}_4\text{FO}_{31} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dieselbe ist in W. l. unter Abgabe von Sauerstoff, aus einer KJ -Lsg. scheidet sie freies Jod ab, mit verd. H_2SO_4 giebt sie H_2O_2 , mit konz. ozonisierten Sauerstoff. Nach diesen Verss. halten die Vff. die Frage für entschieden, und zwar glauben sie, dafs die zweite Annahme bewiesen sei. (*Z. anorg. Chem.* 28. 242—54. 24/10. Odessa. Univ.)

BÖTTGER.

Organische Chemie.

W. Markownikoff und P. Zuboff, *Über die Kondensation höherer Alkohole. Tricapryllalkohol.* Durch Erhitzen von Önanthalkohol mit seinem Na -Salz auf 200° erhielt GUERBET (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 132. 208; *C.* 1901. I. 502) den Din. Triönanthalkohol. — Die Vff. beobachteten, dafs auch der *Capryllalkohol (Methylhexylecarbinol)*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CH} \cdot \text{OH}$, von Alkalien leicht kondensiert wird (vgl. Vff., *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 21. 128); erhitzt man ihn mit gepulvertem Ätzkali, so spaltet sich W. ab, und bildet sich ein Öl, dessen Hauptmenge unter 20 mm Druck bei $240\text{—}245^\circ$ siedet. Während die niedriger sd. Anteile *Dicapryllalkohol* u. die höher sd. *Tetracapryllalkohol* enthalten, besteht diese Fraktion $240\text{—}245^\circ$ aus *Tricapryllalkohol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$, dem wahrscheinlich die Formel:



zukommt. Ziemlich dicke, fast farblose Fl.; Kp_{20} , $241\text{—}242^\circ$; Kp_{760} unzers. oberhalb 300° ; ll. in Ä., Bzl., Chlf., PAe., A.; leichter als W. ; bildet mit Na ein festes Salz, mit Valerylchlorid unter Entw. von HCl einen Ester; reagiert leicht mit Phenylisocyanat, dagegen nicht mit Phenylhydrazin; reduziert ammoniakal. Ag -Lsg. nicht und entfärbt Brom in Chlf. nur langsam. (*Ber. Dtsch. chem. Ges.* 34. 3246—49. 26/10. [11/6.] Moskau.)

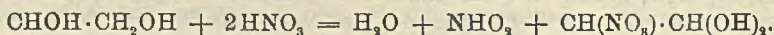
STELZNER.

Auguste Lumière, Louis Lumière u. F. Perrin, *Über die glycerophosphorige Säure und die Glycerophosphite.* 137 g PCl_3 werden allmählich und unter Kühlung

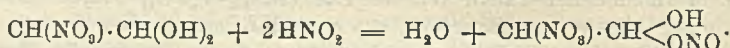
mit W. mit 100 g Glycerin versetzt, die nach dem Abkühlen des Reaktionsprod. dargestellte Lsg. des entstandenen Sirups in W. wird durch Schütteln mit Silberoxyd von HCl befreit, das Filtrat mit Kalk neutralisiert und das Calciumglycerophosphit mit A. gefällt; weißes, zerfließliches Krystallpulver, sl. in W. Das Na- oder NH₄-Salz der glycerophosphorigen S. giebt mit Cu-, Fe-, Zn-, Ni-, Pb-, Hg- und Mn-Salzen keine Ndd. Das Ag-Salz ist ein weißer, sich schnell schwärzender Ndd. — Die freie Säure zers. sich in wss. Lsg. beim Stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 643—44. [21/10.*])

HESSE.

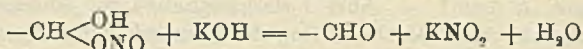
Léo Vignon und F. Gerin, *Nitroderivate des Arabits und Rhamnits*. *Konstitution einiger Salpetersäureester*. Das α -Pentanitroarabit, eine unkrystallisierbare, weiße, sirupöse M., l. in A., Ä. und Aceton, reduziert energisch FEHLING'sche Lsg., desgl. das Pentanitrorhamnit, weiße, pastenartige M., wl. in A. u. Ä., ll. in Aceton. Die reduzierenden Eigenschaften der Salpetersäureester des Erythrits, Mannits, Dulcits, Arabits und Rhamnits erklären Vff., indem sie folgende Annahme über die B. der Salpetersäureester aliphatischer, vier- oder mehrwertiger Alkohole machen. In der ersten Phase der B. wird die Endgruppe CH₂OH oxydiert und die mittelständigen Gruppen esterifiziert:



In der zweiten Phase wirkt HNO₂ auf das Aldehydhydrat in folgender Weise ein:



Dieses so entstehende Derivat muß reduzierend auf FEHLING'sche Lsg. einwirken, da der nach der Gleichung:



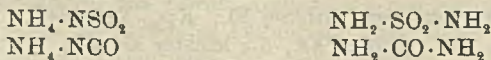
entstehende Aldehyd das Kupferoxyd reduziert.

Nach den Unterss. der Vff. kann das Aldehydhydrat sich nur bilden, wenn wenigstens zwei Gruppen —CHNO₂— im Molekül enthalten sind, d. h. wenn die innere Kette hinreichend saure Eigenschaften erlangt hat, um die B. der Aldehydhydratgruppe zu bewirken. Der Einfluss dieser Kette von sauren Gruppen wird durch die Thatsache

augenscheinlich, daß das Tetranitropentaerythrit von TOLLENS (s. nebenstehende Formel) nicht reduzierend auf FEHLING'sche Lsg. wirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 641—43. [21/10.*])

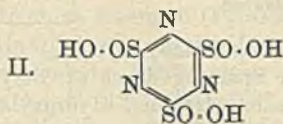
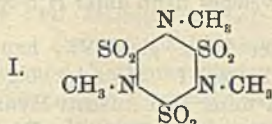
HESSE.

A. Hantzsch und A. Holl, *Über das sogenannte Sulfimid*. Das NH₄-Salz des von W. TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2472; 26. 610) unter den Prodd. der Einw. von Ammoniak auf Sulfurylchlorid aufgefundenen u. in Form der Salze isolierten Sulfimids steht nach der Auffassung dieses Autors zum Sulfamid in demselben Verhältnis wie Ammoniumcyanat zum Harnstoff:



Die Unterss. der Vff. haben indessen ergeben, daß das sogen. Sulfimid die trimolekulare Formel (SO₂·NH)₃ zu erhalten hat; es ist eine dreibasische S., die weitgehende Parallelität mit der Cyanursäure, (CONH)₃, zeigt. Das von TRAUBE nur in verd. wss. Lsg. untersuchte Sulfimid wurde von den Vff. in fester Form (F. ca. 165°) erhalten; sowohl dieses Produkt, wie das Ag-Salz, wie auch der bisher unbekannte Sulfimidmethylläther erwiesen sich bei der Molekulargewichtsbestimmung als

trimolekular. Dem Methyläther kann in Rücksicht auf seine Zerlegbarkeit in Methylamin und Schwefelsäure nur die Formel I. zukommen, während für die Sulfimidsalze die Hydroxylformel (II.) zu bevorzugen ist.



Das monomolekulare Sulfimid, wenn es überhaupt existenzfähig ist, polymerisiert sich jedenfalls leicht, da das trimolekulare Sulfimid nicht nur durch Erhitzen von Sulfamid, sondern auch direkt aus Sulfurylchlorid u. Ammoniak unter Kühlung entsteht.

Bezüglich der ausführlichen Angaben über die Gewinnung der nur in geringer Ausbeute u. auf mühsame Weise rein zu erhaltenden Verbb. muß auf das Original verwiesen werden; und es seien nur ihre Eigenschaften hier angegeben.

Reines *Sulfamid*, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, bildet anscheinend rhombische Tafeln von völlig neutraler Rk. und dem F. $91,5^\circ$; es ist zwar sll. in W., aber doch nicht hygroskopisch; zll. in heißem Methyl- und Äthylalkohol; nicht bitter, sondern geschmacklos. Es ist ein Nichtelektrolyt und erwies sich in wss. Lsg. als monomolekular. — *Sulfamid Silber*, $\text{SO}_2(\text{NH}\cdot\text{Ag})_2$, wird aus einer Sulfamidlg. durch AgNO_3 nur bei Ggw. von 2 Mol.-Gew. NH_3 gefällt; unl. in Pyridin. — *Trisulfimid*, $(\text{SO}_2\text{NH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ (?), aus Sulfimidsilber durch H_2S in sehr geringer Ausbeute erhalten, bildet farblose u. geruchlose Nadeln von saurem Geschmack; unl. in Bzl., Chlf., wl. in Ä., Eg., Essigester; zll. in Methyl- und Äthylalkohol; sll. in W., aber nicht hygroskopisch; es ist in verd. wss. Lsg. fast ohne Zers. haltbar, wird jedoch beim Eindampfen der Lsg. zers. Von überschüssiger Salzsäure wird es schon in verd. Lsg. gespalten, zur vollständigen Zerlegung in NH_3 und H_2SO_4 ist aber stundenlanges Erhitzen auf 150° mit konz. Salzsäure erforderlich. — *Trisulfimidsilberpyridin*, $(\text{SO}_2\cdot\text{N})_3\text{Ag}_3 + 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Sternförmig gruppierte Prismen; zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam; erst bei 140° wird das Pyridin ausgetrieben; sll. in W. — *Trisulfimid-N-methyläther*, $(\text{SO}_2\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_3)_3$. Prismen; F. 121° ; bei stärkerem Erhitzen flüchtig; ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht l. in Ä., Chlf., Bzl., A., unl. in W.; die Spaltung in Methylamin und Schwefelsäure erfolgt erst bei andauerndem Erhitzen mit überschüssiger konz. Salzsäure auf 150° . — *Tribenxoyltrisulfimid*, $(\text{SO}_2\cdot\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$, aus Sulfimidsilber und Benxoylchlorid bei Anwesenheit von Bzl. oder Chlf. erhalten, bildet Prismen vom F. 112° , die in organischen Mitteln ll. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3430—45. 26/10. [25/7.])

PRAGER.

Giacomo Albo, *Über ein Kondensationsprodukt der Buttersäure*. Mehrere Kilogramm Buttersäure wurden fraktioniert. Während die Fraktion Kp. $145\text{—}158^\circ$ bei zweimonatigem Verweilen im Sonnenlichte klar blieb, koagulierte die Fraktion Kp. $158\text{—}160^\circ$ unter Abscheidung einer weißen, gelatinösen *Verbindung* $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_8$, l. in W. und A., unl. in Ä., welche bei 220° noch nicht schm. und sich bei höherer Temperatur zers. Nach der Analyse ihrer Salze: $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{Ag}_3$ u. $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_8)_3\text{Cu}_3$, sowie nach der Titration entspricht diese Verb. einer dreibasischen S. Nach ihrem physikalischen Verhalten dürfte die Substanz aber ein Polymeres von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_8$ sein. Vf. ist der Meinung, daß seine Buttersäure durch Fermentation von Zucker oder Stärke gewonnen sei, und daß die neue Verb. ihre B. einer aus dieser D. herstammenden Verunreinigung verdanke. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 12. 339—46. 15/10. [Juli.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.)

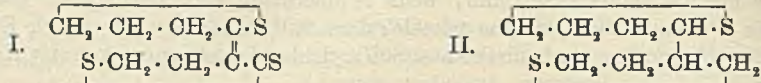
FROMM.

Fritz Weigert, *Über das geschwefelte Dibutylakton*. Die von GABRIEL u. DAY aus γ -Chlorbutyronitril durch alkoh. Kalisulphhydrat gewonnene zinnoberrote *Verbin-*

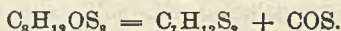
dung $C_8H_{10}S_8$ (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2491; C. **90**. II. 662) hat Vf. genauer untersucht. Bei der Einw. des Kaliumsulfhydrats entsteht wahrscheinlich zuerst

Dithiobutolaktol, $C_4H_6S_2 = \text{OS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, welches dann unter H_2S -Abspaltung

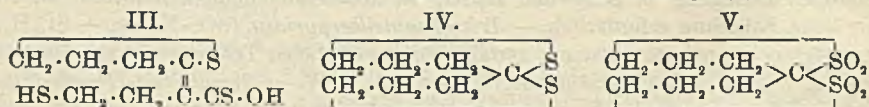
in *Trithiodibutolaktol*, $C_8H_{10}S_8$, übergeht. Dieser Verb. giebt Vf., hauptsächlich wegen der Spaltung durch sd. Barytwasser, die Formel I. Sie zeigt folgende Rkk. Mit Hydrazinhydrat und Hydroxylamin entstehen unter H_2S -Austritt Hydrazon und Oxim; es wird aber immer nur 1 S-Atom durch die stickstoffhaltigen Reste ersetzt;



nur dies eine ist wie der Carboxylsauerstoff doppelt gebunden. Die Verb. ist neutral, in Alkalien nicht unzers. l.; giebt keine Benzoyl- und Acetylderivate, sondern wird durch Säurechloride in eine neue Klasse von Verbb. übergeführt (s. unten). Durch naszierenden Wasserstoff entsteht unter H_2S -Abspaltung und Anlagerung von 4 At. Wasserstoff ein *Bistetramethylensulfid*, $C_8H_{14}S_2 = \text{II}$. Dieses ist ein Mercaptan, reagiert nicht mit Hydrazinhydrat oder Hydroxylamin u. giebt bei der Oxydation ein *Disulfon*, $C_8H_{14}O_4S_2$. Durch sd. Barytwasser geht die Verb. $C_8H_{10}S_8$ mit gelber Farbe in Lsg.; SS. fallen dann eine *Merkaptothionsäure*, $C_8H_{12}OS_3 = C_8H_{10}S_2(\text{SH}) \cdot (\text{OH}) = \text{III}$, die ein Benzoyl- u. Methylderivat liefert und unter Wasserabspaltung schnell in das Trithiodibutolaktol zurückverwandelt wird. Mit Wasserdampf destilliert, zers. sich die Merkaptothionsäure unter Abspaltung von Kohlenoxysulfid:



Dabei entsteht eine *Verbindung* $C_7H_{12}S_3 = \text{IV}$., welche nur sulfidischen Schwefel enthält, in Alkalien unl. ist u. bei der Oxydation ein *Disulfon*, $C_7H_{12}O_4S_2 = \text{V}$. liefert.



Vf. diskutiert ausführlich zwei andere Formeln für die Verb. $C_8H_{10}S_8$, die auch mit einigen der beschriebenen Rkk. vereinbar sind. Für die Formel I. spricht besonders das Verhalten des Disulfons V., das entsprechend der Regel von STUFFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1408; C. **90**. II. 100) unverseifbar ist; ferner die von FITTIG und STRÖM (LIEBIG'S Ann. **267**. 192; C. **92**. I. 921) gewonnenen analogen Sauerstoffprodd.: das *Dibutolaktol*, $C_8H_{10}O_3$, und das *Oxeton*, $C_7H_{12}O_2$. Vf. nennt dementsprechend das Öl $C_7H_{12}S_2$ *Sulfeton* und dessen Oxydationsprod. *Sulfoneton*.

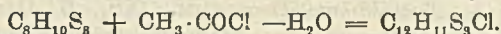
Experimenteller Teil. γ -Chlorbutyronitril wurde aus Trimethylenchlorobromid mit 62% der theoretischen Ausbeute gewonnen. *Trithiodibutolaktol*, $C_8H_{10}S_8 = \text{I}$. Darst. Aus γ -Chlorbutyronitril durch sd. alkoh. Kaliumsulfhydrat. Ausbeute ca. 36% der Theorie. Grofse, karminrote, monokline (TIETZE) Prismen oder Platten aus Bzl., spiefsige Nadeln aus A., F. 116°. Geruch- und geschmacklos. In Bzl., Chlf., Aceton all., in h. A. und Eg. ll., in Ä. und Lg. wl., in W. swl. In konz. Mineralsäuren ohne Veränderung l. Wird durch Oxydationsmittel unter B. von Schwefelsäure zers. Liefert in A. mit Zinkchlorid und Quecksilberchlorid gelbe, mit Silbernitrat eine schmutziggelbe Verb. In Chlf.-Lsg. fällt durch Chlor ein dunkelgrünes Harz, durch Brom ein hellroter, zersetzlicher Krystallbrei. — *Trithiodibutolaktondijodür*, $C_8H_{10}S_8J_2$. B. In Chlf. Dunkelrotes, undeutlich krystallinisches Pulver, F. 136°. In h. rauchender Jodwasserstoffsäure wl. — *Bromessigsäureadditionsprodukt des Trithiodibutolaktols*, $C_{10}H_{14}O_4S_3\text{Br} = C_8H_{10}S_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Aus den Komponenten auf dem Wasserbade. Gelbe Nadelchen aus Methylalkohol, F. 154,5—155°.

In A. ll., in Ä. unl., in k. W. l. — Mit Chloressigsäure entsteht ein analoges Prod. — *Hydraxon des Trithiodibutolaktone*, $C_8H_{12}N_2S_2$. B. Durch Hydrazinhydrat in sd. A. Ziemlich große, treppenförmig angeordnete Krystalle aus A., F. 104,5°. In h. A. ll. Die verd. salzsaure sd. Lsg. färbt einen Holzspan feuergelb (Pyrazolinrk. von WIRSING). — *Oxim des Trithiodibutolaktone*, $C_8H_{11}ONS_2$. B. Durch Hydroxylaminchlorhydrat und Natriummethylat in sd. Methylalkohol. Sternförmig gruppierte, farblose Nadeln oder rhomboedrische Tafeln aus A., F. (197°) 201—202°. In verd. Alkalien l. — *Bistetramethylensulfid*, $C_8H_{14}S_2$ = II. B. Aus Trithiodibutolaktone durch Reduktionsmittel. Darst. Durch Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade und Wasserdampfdest. nach dem Verdünnen. Ausbeute 61% der Theorie. Hellgelbes, dickflüssiges, unangenehm riechendes Öl, $K_{p,752}$ 300,7° (korr.). Mit organischen Mitteln mischbar. In Alkalien unl. — *Bistetramethylensulfon*, $C_8H_{14}O_4S$. B. Aus dem Sulfid durch Bariumpermanganatlsg. bei 70°. Längliche, sechsseitige, angenehm bitter schmeckende, farblose Tafeln, F. 145—146°. In h. A. und Aceton ll., in Eg. wl., in Ä. unl. Wird durch h. rauchende Salpetersäure, sowie durch Alkalien und Bromwasser nicht verändert.

Merkaptothionsäure, $C_8H_{12}OS_3$ = III. B. Aus Trithiodibutolaktone durch sd. Barytwasser und Ansäuern. Gelbliches Öl. In A. l. Wandelt sich rasch in das Laktone zurück. — *Merkaptothiondibenzoösäureanhydrid*, $C_{22}H_{20}O_3S_3$ = $C_8H_{10}OS_3(CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus dem Kaliumsalz der S. durch Benzoylchlorid. Seidenglänzende, farblose, undeutlich umrandete Blättchen aus A., F. 91—92°. Wird durch sd. konz. Kalilauge rückwärts gespalten. — *Sulfeton*, $C_7H_{12}S_3$ = IV. B. Trithiodibutolaktone wird in sd. Barytwasser gel., das Barium mit Na_2SO_4 gefällt und die mit Schwefelsäure angesäuerte Lsg. rasch mit Wasserdampf destilliert. Ausbeute 29% der Theorie. [Nebenher entsteht ein rotes Harz, und aus der sauren Fl. scheidet sich beim Erkalten eine Säure $C_8H_{14}O_4S_2$ ab; farbloses Krystallpulver aus Bzl., F. 106—106,5°; in organischen Mitteln und h. W. l.; in Ammoniak sl. Ist vielleicht das *Hydrat* einer *Sulfetoncarbonsäure*.] Hellgelbes, etwas dickflüssiges Öl, $D^{17.5}$ 1,1557, K_p 230 bis 260°. Riecht thioacetoneartig. Mischt sich mit organischen Fl. Wird durch Alkalien, durch Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat u. Hydroxylamin nicht verändert; auch nicht durch naszierenden Wasserstoff. Giebt mit Sublimat einen hellgelben Nd. — *Sulfoneton*, $C_7H_{12}O_4S_2$. B. Aus Sulfeton durch Bariumpermanganatlösung bei 80°. Farblose, zierliche Rhomboeder aus W., F. 164°. Sublimierbar. In h. W., Eg., Bzl., Chlf. ll., in k. A. wl., in Ä. u. Lg. unl. Schmeckt schwach bitter. Wird durch sd. Salpetersäure ohne Zers. gel., von sd. Alkalien nicht verändert.

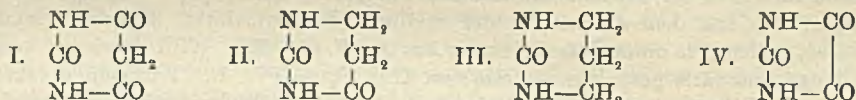
Anhang. Weitere Umsetzungen des Trithiodibutolaktone. *Verbindung* $C_8H_{10}OS_3$ (Sulfoxyd?). B. Durch Wasserstoffsperoxyd in w. A. Orangegelbe Nadeln, F. 134,5°. In A., Chlf., Aceton ll., in h. W. l., in CS_2 , Ä., Bzl. unl. — Durch Säurechloride bei höherer Temperatur erhält man eigentümliche Verb., aus denen das Trithiodibutolaktone nicht mehr regeneriert werden kann. — *Verbindung* $C_{15}H_{13}ClS_3$. B. Aus Trithiodibutolaktone durch Benzoylchlorid bei 150°. Zarte, verfilzte, citronengelbe Nadeln von bitterem Geschmack. Bräunt sich bei 160°, F. 227°. Hygroskopisch. In W., A., Eg. zll., in Aceton wl., in Chlf., Bzl., Ä. unl. Ist giftig. Wird durch konz. Salzsäure bei 150° nicht verändert, ebenso durch naszierenden Wasserstoff. Alkalien wirken zersetzend. Verhält sich wie das Chlorid einer (nicht isolierbaren) Base, die aber wohlcharakterisierte Salze bildet. $(C_{15}H_{13}S_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe, unl. Nadeln. Nitrat, $C_{15}H_{13}S_3 \cdot NO_3$. B. Durch $AgNO_3$ aus dem Chlorid. Gelbe Nadeln, F. (160°) 218°. In W., A., Eg. ll. Bromid, $C_{15}H_{13}S_3Br$. Hellgelbe Nadeln aus dem Chlorid durch Bromkalium, F. 267° unter Zers. In k. W. wl., in A. und Eg. ll. Jodid, $C_{15}H_{13}S_3J$. Kleine, rotgelbe Nadeln, F. 275°. In W. swl. Geschmacklos. Rhodanid, $C_{15}H_{13}S_3 \cdot SCN$. Orangegelbe Nadelchen, F. 212° unter Zers. In W. wl. Sulfat, gelbe Nadeln; in w. W. wl. — *Verbindung* $C_{15}H_{13}O_2NS_3Cl$ =

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{S}_3\text{Cl}$. B. Aus Trithiodibutolaktone u. p-Nitrobenzoylchlorid bei 140°. Gelbe Nadeln, F. (200°) 210°. In A. und W. sl., in Ä., Bzl., Chlf. unl. Jodid, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}_3\text{J}$. B. Durch Jodnatrium aus dem Chlorid. Dunkelrote Nadeln aus W., F. (220°) 242°. — Acetylchlorid wirkt ähnlich, aber schwieriger wie Benzoylchlorid:

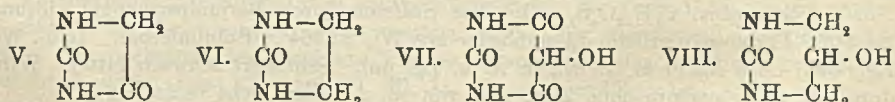


Das sl. Chlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{S}_3\text{Cl}$, entsteht bei 100° und wurde in das *Rhodanid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{S}_4\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{S}_3 \cdot \text{SCN}$, verwandelt. Ölige Fällung, die zu hellgelben Blättchen erstarrt; zarte Nadeln aus Methylalkohol durch Ä. Schm. bei 175° unter B. einer dunkelgrünen Fl. Das zerflossene Chlorid geht bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade in einen grünen Farbstoff über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3387—3405. 26/10. [11/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) RASSOW.

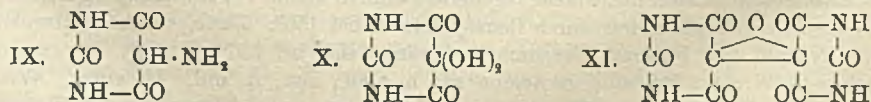
Julius Tafel und Ludwig Reindl, *Elektrolytische Reduktion einiger cyclischer Ureide*. Die *Barbitursäure* (I.) liefert nach TAFEL und WEINSCHENK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3383; C. 1901. I. 102) bei der elektrolytischen Reduktion ein Gemisch von Hydrouracil (II.) und Trimethylenharnstoff (III.); die Übertragung der gleichen Rk. auf die analogen Ureide Parabansäure, Dialursäure, Uramil und Alloxan ergab die folgenden Resultate: Wird die *Parabansäure* (IV.) in 60%iger Schwefelsäure bei



etwa 8—13³/₄ Stunde elektrolysiert, so bildet sich eine gelbliche Lsg., aus welcher, neben amorphen Prodd., *Hydantoïn* (V.; Krystalle aus A. + Essigester; F. 218 bis 220°; vgl. HARRIES und WEISS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3419; C. 1901. I. 100) isoliert werden konnte. Die Mutterlaugen enthielten *Äthylenharnstoff* (VI.), dem beim kurzen Kochen mit konz. Salzsäure bildete sich in ihnen Äthylendiamin. — Die Reduktion der *Dialursäure* (VII.) in 70%iger Schwefelsäure bei 8—10° ergab *Hydrouracil* (II.), neben *Trimethylenharnstoff* (III.) und sehr geringen Mengen *Oxytrimethylenharnstoff* (VIII.), der, mehrmals aus A. umkrystallisiert, bei 185—195°



schm. — Bei der Reduktion des *Uramils* (IX.) wird die Aminogruppe in Form von Ammoniak abgespalten, aus der Lsg. liefs sich, neben amorphen Substanzen, nur Hydrouracil isolieren. — Die Reduktion des *Alloxans* (X.) wird durch die Abscheidung wechselnder Mengen von *Alloxantin* (XI.) beeinflusst; sie ergab kleine Mengen



Hydrouracil, während in der Hauptsache nicht krystallisierbare Prodd. entstanden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3286—91. 26/10. [1/10.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.)

STELZNER.

H. Fournier, *Über die Oxydation der Benzolkohlenwasserstoffe mit Braunstein und Schwefelsäure*. Die KW-stoffe wurden in folgender Weise oxydiert: 90 g KW-stoff und 300 g H_2SO_4 (D. 1,53) wurden in Portionen von 5 g mit 70 g MnO_2 unter Rühren in der Kälte versetzt, das Reaktionsprod. mit Eis zersetzt und mit Dampf destilliert. Der entstandene Aldehyd wurde mittels der Disulfitverb. isoliert. Aus

o-Xylol wurden ca. 37% o-Toluylaldehyd erhalten. — 500 g Pseudocumol ergaben 300 g unveränderten KW-stoff und 50 g *Dimethylbenzaldehyd*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,2}(CHO)^4$. — p-Cymol ergab nur wenig *Cuminaldehyd*. — Äthylbenzol ergab Benzophenon u. eine geringe Menge Benzaldehyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 634—36. [21/10.*.] HESSE.

René Dhomée, *Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid und die Bedingungen der Bildung von Benzylamin*. Vf. hat die Einw. von NH_3 auf Benzylchlorid eingehender untersucht, um festzustellen, unter welchen Bedingungen eine möglichst hohe Ausbeute an *Benzylamin* erhalten wird, bei gleichzeitiger Verringerung der B. von Di- und Tribenzylamin. Es wurde gefunden, daß die beste Ausbeute (44,5% Benzylamin, 16,8% Dibenzylamin und kein Tribenzylamin) erhalten wird, wenn NH_3 in großem Überschuß vorhanden ist, u. wenn in einer verd. alkob. Lsg. gearbeitet wird. Da die Stärke des A. keine Einw. hat, so kann 60%ig. A. benutzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 636—38. [21/10.*.] HESSE.

A. Hantzsch u. E. Jochem, *Zur Zersetzung der Diazoniumsalze durch Alkohole*. Die Vff. haben die vielfach untersuchte Rk. der Diazoniumverb. mit Alkoholen, welche teils zu Phenoläthern, teils zu Benzolkohlenwasserstoffen führt, nochmals quantitativ verfolgt, weil sich in der vorhandenen Litteratur Widersprüche betreffs der Mengenverhältnisse der auftretenden Reaktionsprodd. vorfinden. Untersucht wurde die Rk. von *Benzoldiazoniumchlorid* und -sulfat mit Methyl- u. Äthylalkohol, von *p-Chlor-* und *p-Bromdiazoniumchlorid* mit Methyl- und Äthylalkohol, sowie von *Tribrombenzoldiazoniumsulfat* mit Methylalkohol. Es ergab sich folgendes: Benzoldiazoniumchlorid und Sulfat geben mit Methylalkohol nur Anisol und kein Bzl., mit Äthylalkohol fast nur Phenetol, und etwas Bzl. Chlor- u. Bromdiazoniumsalz liefern mit Methylalkohol wenig Halogenbenzol und viel Halogenanisol, mit Äthylalkohol umgekehrt nur Halogenbenzol und kein Halogenanisol. Die normale Umsetzung der Diazoniumsalze mit Alkoholen ist danach die B. von Phenoläthern; dieselbe wird aber mit zunehmendem Mol.-Gew. des reagierenden A. und mit zunehmender Zahl der in den Benzolrest eingeführten, negativen Substituenten allmählich herabgesetzt zu Gunsten der B. von KW-stoffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3337—43. 26/10. [5/10.]) PRAGER.

R. Stollé, *Über die Darstellung von Alkylhydraxinen*. Die von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 1622) zur Alkylierung von Basen angewandte Methode, Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen in wss. Lsg., hat der Vf. zur Alkylierung von Hydrazin als geeignet befunden. Die entstandenen Monoalkylhydrazine wurden durch Ausschütteln der Lsg. mit Benzaldehyd von unverändertem Hydrazin befreit, mit Salzsäure eingedampft und mit Benzoylchlorid und Soda in Dibenzoylalkylhydrazin übergeführt. Dibenzoyläthylhydrazin und Dibenzoylpropylhydrazin wurden auch durch Einw. der Alkylbromide auf Dibenzoylhydrazindnatrium hergestellt.

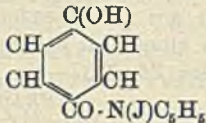
Dibenzoyläthylhydraxin, $(C_6H_5 \cdot CO)_2N_2H \cdot C_2H_5$, schm. krystallwasserfrei bei 132 bis 133°; swl. in Ä. — *Dibenzoylpropylhydraxin*, $(C_6H_5 \cdot CO)_2N_2H \cdot C_3H_7$, Nadeln aus A.; F. 131°; wl. in Ä. — *Dibenzoylisobutylhydraxin*, $(C_6H_5 \cdot CO)_2N_2H \cdot C_4H_9$, Krystalle aus Ä. + A.; F. 167°; wl. in Ä. — *Dibenzoylamylhydraxin*, $(C_6H_5 \cdot CO)_2N_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, F. 133°; etwas l. in Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3268—69. 26/10. [1/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) PRAGER.

G. Oddo und E. Manuelli, I. *Über die Kolbe'sche Reaktion zur Bildung aromatischer Oxy Säuren in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln*. II. *Beziehungen zwischen dieser Reaktion und dem kryoskopischen Verhalten der Phenole in Benzol und anderen hydroxylofreien Lösungsmitteln*. Die D. von Oxy Säuren durch Einw. von CO_2 auf Natriumphenolat nach der KOLBE'schen Rk. kann in vielen Fällen mit

Vorteil in Ggw. indifferenten Lösungsmittel (Toluol, Petroleum, absol. Ä.) bewirkt werden. Das Verf. empfiehlt sich besonders zur D. von Naphtolcarbonsäuren und Phloroglucinmonocarbonsäuren. Die vergleichenden Studien, welche Vff. mit einer Reihe von Phenolen angestellt, haben ergeben, daß die Oxyssäuren um so leichter wieder zerfallen, je leichter sie aus den betreffenden Phenolen dargestellt werden können. Je leichter eine Oxyssäure sich zers., um so leichter reagiert sie auch mit salpত্রিfreier Säure. Die Hoffnung, das kryoskopische Verhalten der Phenole in hydroxyloffreien Lösungsmitteln im Einklange zu finden mit der mehr oder minder großen Reaktionsfähigkeit gegenüber dem KOLBE'schen Verf. bestätigt sich nicht. (Gaz. chim. ital. 31. II. 244—54. [August.] Cagliari. Univ.-Inst. di Chim. Gen.) FROMM.

O. Kym, Über die Einwirkung von Natriumnitrit auf o-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid. Vermischt man eine alkoholische Lösung von 2,4-Dinitrochlorbenzol, $C_6H_3(NO_2)_2Cl$, mit wss. Na-Nitritlsg., so färbt sich die Fl. bald intensiv gelb und scheidet nach kurzem Kochen das Na-Salz des 2,4-Dinitrophenols, $C_6H_3(NO_2)_2OH$, in tiefgelben Nadeln ab. Die Umsetzung erfolgt quantitativ; es gelang nicht, die Ggw. des als Zwischenprod. zu erwartenden Salpétrigsäureesters, $C_6H_3(NO_2)_2O \cdot NO$, nachzuweisen; auch 1,2,4-Trinitrobenzol war nicht entstanden. — *Pikrylchlorid*, $C_6H_2 \cdot (NO_2)_3Cl$, reagiert mit konz. wss. Nitritlsg. in k. Acetonlsg. unter heftiger Entw. nitrosen Gase momentan und quantitativ unter B. von *Na-Pikrat*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot ONa$; dagegen wirkte auf *o*- und *p*-Nitrochlorbenzol das Nitrit selbst bei 12-stündigem Kochen in wss.-alkoh. Lsg. nicht ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3311—13. 26/10. [1/10.] Univ.-Lab. Zürich.) STELZNER.

G. Ortoleva und G. di Stefano, Einwirkung von Jod auf das Hydrochinon in Pyridinlösung. (Vergl. ORTOLEVA, Gaz. chim. ital. 29. I. 503; 30. I. 509; C. 99. II. 527; 1900. II. 315.) Bei der Einw. von Jod auf Pyridinlsg. des Hydrochinons



entsteht infolge der oxydierenden Wirkung des Halogens ein *Additionsprodukt des Chinons mit Pyridinjodhydrat*, das sich auch leicht direkt aus dem Chinon gewinnen liefs. Da diese Verb. beständig gegen Hydroxylamin ist, kein weiteres Molekül Pyridinsalz mehr aufnimmt, andererseits höchst widerstandsfähig

gegen Alkalien sich erweist, kommt ihr wohl nebenstehende Formel zu.

Experimenteller Teil. Additionsprodukt des Chinons mit Pyridinjodhydrat, $C_6H_4O_2 \cdot C_5H_5N \cdot HJ$. B. Auf Zusatz von 4 g pulverisiertem Jod zu einer zweckmäfsig erwärmten Lsg. von 4 g Hydrochinon in 4 g mit 10 ccm A. verd. Pyridin (Ausbeute 4 g). Aus W. lange Nadeln, bei 240° sich schwärzend, bei 254° schm., die mit W. krystallisieren, das sie bei 100°, bezw. beim Stehen im Vakuum über H_2SO_4 verlieren. Unl. in Ä., Essigester, Chlf., l. in A. und in w. W.; aus dieser wss. Lsg. wird das Jod quantitativ mit $AgNO_3$ gefällt; l. in alkoh. KOH mit violetter und in wss. Alkalien und Alkalicarbonaten mit roter Färbung; wird aus diesen Lsgg. durch schweflige S. unverändert wieder ausgefällt, aber beim Erhitzen allmählich zers.; Ag_2O verwandelt in ein schwarzes Harz. Dasselbe Additionsprod. $C_{11}H_{10}O_2NJ$ entstand auch beim Eindampfen einer wss. Chinonlsg. mit überschüssigem Pyridinjodhydrat, bezw. auf Zusatz von konz. HJ zur Pyridinlsg. des Chinons. Beim Kochen mit 10 g Acetanhydrid bis zur vollständigen Lsg. liefert die Verb. (2 g) ein *Acetylprodukt*, $C_{11}H_9O_2NJ \cdot COCH_3 + H_2O$, aus W. große, gelbliche, tafelförmige Krystalle, bezw. aus Chlf. lange, kaum gefärbte Nadeln, F. 165—168°, die ihr Krystallwasser bei 100° verlieren; in Alkalien mit Rotfärbung l.; mit Alkalicarbonaten bildet die Acetylverb. eine Lsg., die, kurze Zeit farblos, sich alsbald rot färbt. — *Additionsprodukt des Chinons mit Pyridinchlorhydrat*, $C_6H_4O_2 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$. B. a. Auf Zusatz

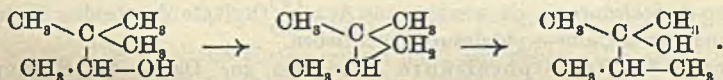
von konz. HCl zur Pyridinlsg. des Chinons u. b. aus dem eben beschriebenen Jodhydrat durch Kochen mit konz. HCl, bezw. auf Zusatz von HCl zu seiner alkal. Lsg. Aus W. dünne Nadeln, F. 223—225°, l. in W., w. A., unl. in Ä. u. in Chlf., l. in Alkalien mit intensiver Rotfärbung. — *Additionsprodukt des Chinons mit Pyridinbromhydrat*, $C_6H_4O_2 \cdot C_5H_5N \cdot HBr$, gelbbraune Nadeln, F. 230°, entsteht analog dem Chlorhydrat u. gleicht in seinem Verhalten den anderen beschriebenen Verbb. (Gaz. chim. ital. 31. II. 256—65. 19/10. [Februar.] Girgenti. K. Techn. Inst.) ROTH.

N. Zelinsky u. J. Zelikow, *Über Umwandlung von Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Einwirkung von Oxalsäure*. Kalilauge wandelt das Bromid des Pinakolinalkohols, $(CH_3)_3C \cdot CHBr \cdot CH_3$, nicht ausschliesslich in 1,1,2-Trimethyl-

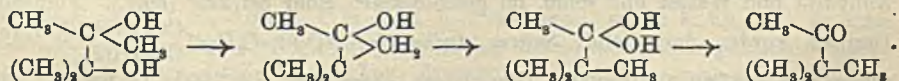
trimethylen, $(CH_3)_3C \text{---} CH_2$, (S. 985) um, sondern liefert ein Gemisch von drei Isomeren C_6H_{12} . Um die hierbei anzunehmende Verschiebung einer Methylgruppe zu vermeiden, liessen die Vff. auf den Pinakolinalkohol, $(CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, Oxalsäure einwirken, welche von KAHLBAUM (DRP. 66866) bereits zur Überführung des tertiären Amylalkohols in Trimethyläthylen verwertet worden ist und die Wasserabspaltung schon bei relativ niedriger Temperatur einleitet. Obwohl die S. für den gedachten Zweck versagte, erwies sie sich doch in vielen anderen Fällen als brauchbar. Die Einw. begann bei 100—110°, u. es war meist ohne Belang, ob man wasserfreie oder die gewöhnliche, krystallisierte, wasserhaltige Oxalsäure anwendete. — Mit dem Pinakolinalkohol reagierte die S. unter Bildung eines Gemisches von zwei ungesättigten KW-stoffen C_6H_{12} , von welchen der bei 70—72° sd. aus Tetramethyläthylen, $(CH_3)_3C : C(CH_3)_2$ (D¹⁹₄. 0,7006) bestand. Die B. dieses Produktes zeigt, dass auch unter den hier innegehaltenen Bedingungen eine wenigstens teilweise *Umlagerung des Pinakolinalkohols in Dimethylisopropylcarbinol* eingetreten ist. Diese Umlagerung könnte in einem einfachen Platzwechsel des Hydroxyls mit einer Methylgruppe bestehen:



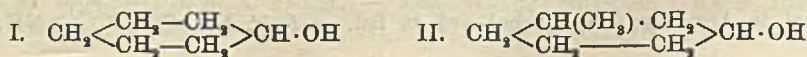
wahrscheinlicher ist es jedoch, dass intermediär sich 1,1,2-Trimethyltrimethylen bildet, welches unter dem Einfluss der S. seinen Ring dann in anderer Weise öffnet als es ihn geschlossen hat:



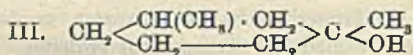
Analog wäre auch die *Umwandlung des Pinakons in Pinakolin* zu verstehen (vgl. KLINGER, LONNES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2160; C. 96. II. 839):



Cyklohexanol (I.; K_P₇₅₁. 160—164°) gab beim Erhitzen mit Oxalsäure Tetrahydrobenzol, C_6H_{10} ; K_P₇₅₃. 83—84°; D²⁷₄. 0,8054; n_D²⁷ = 1,4428; Molekularrefraktion 27. Das von MARKOWNIKOW (LIEBIG'S Ann. 302. 28; C. 98. II. 578) aus einem Naphtapreparat dargestellte Naphylen, C_6H_{10} , vom gleichen Kp., jedoch der D⁰. 0,8089, dürfte unreines Tetrahydrobenzol sein. — Mit dem Tetrahydrotoluol vom Kp. 103 bis 105°, welches WALLACH (LIEBIG'S Ann. 289. 343) aus β-Jodmethylcyklohexan und Chinolin erhalten hat, isomer ist das *Methylcyklohexan*, C_7H_{12} , aus dem β-Methylcyklohexanol (II.; WALLACH, l. c.; ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1534;



C. 97. II. 267) und krystallisierter Oxalsäure; $K_{p_{745}}$. 105—106°; D_{20}° . 0,8019; $n_D^{20} = 0,4444$; Molekularrefraktion 31,83; $[\alpha]_D = +17,78^{\circ}$. — Aus *Menthol* entstand analog *Menthen*, $C_{10}H_{18}$; $K_{p_{745}}$. 166,5—167°, D_{20}° . 0,8021; $n_D^{20} = 1,4463$; Molekularrefraktion 45,81; $[\alpha]_D = +12,3^{\circ}$. — Mit dem *d-Borneol* (F. 206°; $[\alpha]_D = +18^{\circ}$) lieferte krystallisierte Oxalsäure bei 120—130° in guter Ausbeute ein neues *Camphen*, $C_{10}H_{18}$, welches bei 0° zu federförmigen Krystallen vom F. 3—4° erstarrte. $K_{p_{747}}$. 155—156°; D_{20}° . 0,8622; $n_D^{20} = 1,4656$; Molekularrefraktion 43,67; $[\alpha]_D = +8,12^{\circ}$. Bei Anwendung wasserfreier Oxalsäure wurden dagegen zwei optisch inaktive, bei 0° nicht erstarrende *Terpene* $C_{10}H_{18}$, erhalten: 1. $K_{p_{770}}$. 160—161°; D_{21}° . 0,8579; $n_D^{21} = 1,4658$; Molekularrefraktion 43,9, und 2. $K_{p_{770}}$. 165—167°; D_{20}° . 0,8607; $n_D^{20} = 1,4700$; Molekularrefraktion 44,14. — *l-Borneol*, (F. 205°; $[\alpha]_D = -36^{\circ}$) erzeugte mit krystallisierter Oxalsäure bei 120—130° ein ebenfalls inaktives, nicht erstarrendes *Terpen* $C_{10}H_{18}$; $K_{p_{750}}$. 156—157°; D_{26}° . 0,8545; $n_D^{26} = 1,4620$; Molekularrefraktion 43,74. — Die folgenden alkylierten Cyklohexene wurden auf gleichem Wege aus den von ZELINSKY und ZELIKOW (l. c.) beschriebenen AA. gewonnen: *1,3-Dimethylcyklohexen*, C_8H_{14} , aus dem *1,3-Dimethylcyklohexanol-3* (III.; $K_{p_{18}}$. 67—68°); $K_{p_{760}}$. 126—127°;



D_{22}° . 0,8015; $n_D^{22} = 1,4466$; Molekularrefraktion 36,61; $[\alpha]_D = +95^{\circ}$. — *1-Methyl-3-äthylcyklohexen*, C_9H_{16} , aus dem *1-Methyl-3-äthylcyklohexanol-3* ($K_{p_{18}}$. 80—81°); $K_{p_{748}}$. 148—149°; D_{25}° . 0,8087; $n_D^{25} = 1,4514$; Molekularrefraktion 41,30; $[\alpha]_D = +56,8^{\circ}$. — *1,3-Dimethyl-4-isopropylcyklohexen*, $C_{11}H_{20}$, aus dem *1,3-Dimethyl-4-isopropylcyklohexanol-3* ($K_{p_{30}}$. 100°); $K_{p_{758}}$. 180—182°; D_{26}° . 0,8192; $n_D^{26} = 1,4561$; Molekularrefraktion 50,43; $[\alpha]_D = +88,53^{\circ}$. — Aus dem *Methylfenchylalkohol*, $C_{11}H_{20}O$ (F. 51—52°; $K_{p_{22}}$. 100—102°) wurde das erste methylierte Terpen $C_{11}H_{18}$, das *Methylfenchin*, gewonnen; $K_{p_{748}}$. 172—173°; D_{27}° . 0,8638; $n_D^{27} = 1,4643$; Molekularrefraktion 47,97; $[\alpha]_D = +19,68^{\circ}$. — Am Schlusse dieser Abhandlung giebt ZELINSKY der Vermutung Ausdruck, daß die in den Pflanzen so weit verbreitete Oxalsäure vielleicht auch bei dem Übergang der natürlichen Terpenalkohole in Terpene als wasserabspaltendes Agens mitwirkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3249—56. 25/10. [14/8.] Lab. für organ. und analyt. Chemie der Univ. Moskau.) STELZNER.

Marston Taylor Bogert u. Leopold Boroschek, Einige Experimente mit den Mononitro-o-phthalsäuren. Es werden eine Anzahl Derivate der beiden Nitro-o-phthalsäuren und der 3-Chlor-o-phthalsäure beschrieben.

α - oder 3-Nitro-o-phthalsäure. Von den zur Darst. der S. empfohlenen Methoden eignet sich am besten die direkte Nitrierung der Phthalsäure (MILLER, LIEBIG's Ann. 208. 223) oder ihres Anhydrids. Die S. zers. sich bei ca. 207° in Anhydrid und Wasser und schm. im geschlossenen Rohr bei 222° (korr.). Folgende Derivate wurden dargestellt: *Saures Anilinsalz*, $\text{NO}_2(3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{COONH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(2) \\ \text{COOH}(2) \end{array} \right\rangle$, schon von GRÄBE u BUENZOD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1992; C. 99. II. 372) erhalten. Nadeln, F. 185—187°. — *Saures o-Toluidinsalz*, $\text{COOH}(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(3) \cdot \text{COO} \cdot \text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)(2)$, weiße Nadeln, F. 181°, spaltet wenige Grade höher in W. und das o-Tolil. — *Monoäthylester*, $\text{COOH}(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5(2)$, aus dem Anhydrid und A., weiße Krystalle, F. 157°, l. in A. und Ä., unl. in k. W. Ag-Salz, farblose Nadeln. — *Anhydrid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$, entsteht, entgegen den Angaben von WEGSCHEIDER und LIPSCHITZ (Monatshefte f. Chemie 21. 787; C. 1900. II. 1153), beim Erhitzen der Säure auf 235—240°. Nadeln, F. 163°, ll. in heißem Eg., zl. in Aceton und h. Alkohol, swl. in Bzl. — *Imid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{OO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH}$, aus

dem sauren NH_4 -Salz durch Erhitzen, gelbe Nadeln aus A., F. 215—216°, ll. in Aceton, zl. in h. A. und Eg., swl. in W. K-Salz, weiße, krystallinische Fällung. — *Amid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$, aus dem Imid und NH_3 , sandiges, krystallinisches Pulver, F. 200—201° unter Zers. in Imid und NH_3 . — *Amidsäure*, $\text{COOH}(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2(2)$, aus dem Imid und Barytwasser bei 80°, Nadeln, F. 156° unter Zerfall in Imid und W., ll. in A., wl. in k. W., unl. in Ä. — *Äthylimid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, aus dem sauren Äthylaminsalz durch Erhitzen. Lange, gelbliche Nadeln, F. 105°, ll. in h. A., wl. in h. W. — *Anil*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 136—137°. Wurde schon von GRÄBE u. BUENZOD (l. c.) dargestellt. — *Anilsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{COOH}(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(3) \cdot \text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)(2)$, aus dem Anil durch Barytwasser, hellgelbe Nadeln, F. 180° unter Rückverwandlung in das Anil, ll. in A., wl. in W., unl. in Ä. Die Lsg. ist sauer gegen Lackmus, zersetzt aber Carbonate anscheinend nicht, während die Amidsäure dieses thut. — *o-Nitranil*, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(o)$, entsteht durch Erhitzen des sauren o-Nitranilinsalzes auf 200°. Gelbe Krystalle aus A. + Aceton, F. 167°. — *m-Nitranil*, hellbraune, mikroskopische Krystalle, F. 219°. — *p-Nitranil*, gelbe Krystalle aus Aceton, F. 249°. — *o-Tolil*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3(o)$, aus dem sauren o-Toluidinsalz durch Erhitzen auf 160—190°. Hellgelbe Nadeln aus A. + Aceton, F. 145°, ll. in Aceton, wl. in A. — *m-Tolil*, lange, gelbe Nadeln, F. 129°. — *p-Tolil*, hellgelbe Nadeln, F. 154°. — *Hydrazid*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CONH} \\ \text{CONH} \end{array} \right\rangle$ oder $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{NH}_2$, aus der S. und Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. durch Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes bis 250°. Hellgelbe Krystalle aus Eg., F. ca. 320° unter Zersetzung; wird durch kaustisches Alkali zersetzt.

3-Chlor-o-phthalsäure. Erhitzt man 3-Nitro-o-phthalsäureanhydrid (10 g) mit PCl_5 (11 g) so entsteht *β-Chlor-o-phthalsäureanhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl} = \text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$, Nadeln, F. 122°, daraus durch Kochen mit HCl die Säure. Beim Lösen des Anhydrids in NH_3 , Abdampfen und Erhitzen des Rückstands sublimieren weiße Nadeln des *β-Chlorphthalimids*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH}$, welches in geschlossenem Rohr bei 118 bis 120° schm. Die erhaltene Menge reichte nicht zur näheren Untersuchung.

β- oder 4-Nitro-o-phthalsäure. Die Darst. der *4-Nitro-o-phthalsäure* geschieht am besten durch Oxydation von p-Nitrophthalid in alkal. Lsg. mit Kaliumpermanganat. Das Filtrat vom MnO_2 wird konz. und die S. durch Ä. extrahiert. Sie ist ll. in W., A., Aceton, l. in Ä. u. h. Nitrobenzol, wl. in k. Eg., unl. in Pae., Chlf., CS_2 , Bzl. Ihre Derivate wurden analog denen der 3-Nitrophthalsäure dargestellt: Das saure Anilinsalz (GRÄBE, BUENZOD l. c.) hat wahrscheinlich die Konstitution $\text{COOH}(2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{NO}_2)(4) \cdot \text{COO} \cdot \text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(1)$. — Aus dem Anhydrid u. A. wurde ein saurer Äthylester, vom F. 141—150° erhalten, dessen Konstitution nicht ermittelt werden konnte. — *Imid*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$, gelblichbraune Flocken, F. 197°, ll. in h. Aceton, wl. in h. A. u. W. K-Salz, weiße Fällung, wl. in k. A., ll. in W. — *Amid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CONH}_2)_2$, weiße, krystallinische Fällung, F. 200° unter Zerfall in Imid und NH_3 . Eine Amidsäure konnte nicht erhalten werden. — *Äthylimid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, hellgelbe Blättchen, F. 111 bis 112°, wl. in h. W., ll. in A. und Ä. — *Anil* (GRÄBE, BUENZOD l. c.), F. 194°, wl. in Aceton, swl. in A. — *Anilsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$,

hellgelbe Krystalle, F. 181° unter B. des Anils, ll. in k. A., unl. in Ä. und Wasser.

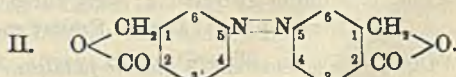
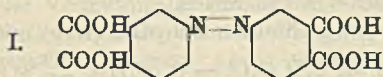
Die Lsg. zers. Carbonate nicht. — *o-Nitranil*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (o-), hellgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 233°, wl. in Aceton, swl. in A. — *m-Nitranil*, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 243°, wl. in A. und Aceton. — *p-Nitranil*, kleine, gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. 251—253°, wl. in Aceton, unl. in A., ll. in h.

Nitrobenzol. — *o-Tolil*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (o-), bräunliches, krystallinisches Pulver, F. 160°, swl. in A., l. in Aceton. — *m-Tolil*, hellbräunliche Krystalle aus Nitrobenzol, F. 197°, unl. in A., wl. in Aceton. — *p-Tolil*, gelbe Flocken aus A. + Aceton, F. 165°, wl. in A., ll. in Aceton. — *p-Tolilsäure*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH}[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}_2(\text{p})] \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} \right\rangle$, aus dem p-Tolil und Barytwasser, weiße Nadeln, F.

172° unter B. des Tolils, unl. in Ä. u. k. W. Reagiert sauer gegen Lackmus, aber zersetzt Carbonate nicht. — *Hydrazid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CONH} \\ \text{CONH} \end{smallmatrix} \right\rangle$ oder $\text{NO}_2 \cdot$

$\text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{N} \cdot \text{NH}_2$, kleine, gelbe Krystalle, geben bei 270° ein weißes Sublimat, schwärzen sich bei 280°, aber schm. nicht bis 300°. Wl. in W. und A., swl. in Eg.

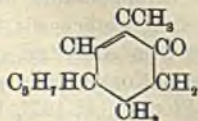
4,4'-Azophtalsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ (I.), wurde erhalten aus 4-Nitro-o-phthalsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lsg. So dargestellt, bildet sie ein lachsfarbiges, krystallinisches Pulver, l. in h. W., wl. in A. und Eg., unl. in Ä. Es schmilzt nicht bis 360°. Durch Kochen mit Eg. und NaNO_2 wird es nicht verändert. Ag-Salz, rotes, krystallinisches Pulver, unl. in h. W. Stellt man die Azophtalsäure durch Oxydation von 5,5'-Azophtalid mittels KMnO_4 dar, so erhält man ein Prod., welches bei 285—300° unter Zers. schmilzt, und dessen Ag-Salz in h. W. teilweise l. ist. Der Grund des verschiedenen Verhaltens der Verb. konnte nicht bestimmt werden.



Die entsprechende 3,3'-Azophtalsäure ist schon von CLAUS u. MAY dargestellt worden. — *5,5'-Azophtalid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (II.), wurde durch Reduktion von p-Nitrophthalid in alkal. Lsg. mit Natriumamalgam erhalten. Es bildet rote Krystalle aus verd. A., F. 260—280° unter Zers., swl. in h. W., l. in h. A. und Eg. Vf. setzen die Unters. fort. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 740—61. 25/10. [1/7.] Columbia University. Havemeyer Hall. Organic Lab.)

FAHRENHORST.

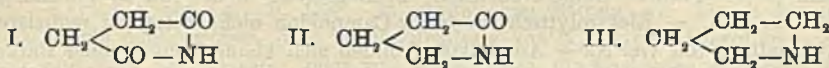
Matteo Spica, *Über einige Derivate des Camphers*. Um die Richtigkeit nebenstehender Formel für den *Isocampher* zu beweisen, hat Vf. denselben in den ihm zu Grunde liegenden KW-stoff, das *m-Cymol*, zu verwandeln gesucht. Dabei erwies es sich zweckmäßiger, statt vom Isocampher selbst, von seinem Oxim auszugehen. Dieses wurde mittels Na in absolut alkoh. Lsg. reduziert, das Rk.-Prod. mit H_2O -Dampf destilliert, das Destillat mit verd. HCl neutralisiert und



aus dem Chlorhydrat, weiße krystallinische M., ll. in W., das *Amin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NH}_2$, farbloses Öl, Kp. 201°, mittels KOH in Freiheit gesetzt. Die Base enthält noch geringe Mengen ungesättigter Verb., von denen sie in verd. schwefelsaurer Lsg. durch Versetzen mit KMnO_4 bis zur Rotfärbung befreit wurde. Ihr Chlorhydrat liefert mit NaNO_2 den *Tetrahydroisocampher* und in wss. Lsg. mit Kaliumcyanat den entsprechenden *Harnstoff*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NH} \cdot \text{CONH}_2$, farblose Krystalle, F. 155°. Be-

hufs Überführung in den entsprechenden Hydrokohlenwasserstoff verwendete Vf. statt des Chlorhydrats, nach dem Vorgang von HARRIES, zweckmäßiger das entsprechende Phosphat, das bei der Dest. einen *Hydrokohlenwasserstoff*, etwas gelbliche Fl., Kp. 169–171°, lieferte. Derselbe wurde nach der Methode von BAEYER mit überschüssigem HBr in Eg. behandelt, das mit H₂O-Dampf überdestillierte Rk.-Prod. nach den Angaben von WALLACH und BAEYER oxydiert und die gebildeten SS. an ihren FF. als identisch mit den Oxydationsprodd. des *m-Cymols* erkannt. — Die Verss. sollen mit neuem, größerem Material wiederholt, bezw. ergänzt werden. (Gaz. chim. ital. 31. II. 286–88. 19/10. [Juli.] Palermo. Chem.-pharm. Lab.) ROTH.

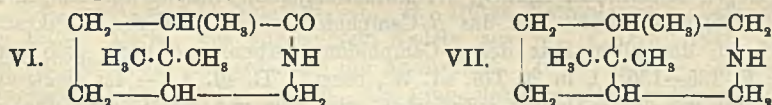
Julius Tafel u. Karl Eckstein, *Elektrolytische Reduktion von Camphersäureamid*. Die elektrolytische Reduktion des Succinimids (I.) ergibt nach TAFEL und STERN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2224; C. 1900. II. 426) vorwiegend Pyrrolidon (II.) und nur sehr geringe Mengen Pyrrolidin (III.). — Auch bei dem analog gebauten



Camphersäureimid (IV.) wird in dem größten Teil der Substanz nur ein Sauerstoffatom durch H₂ ersetzt unter B. zweier strukturisomerer *Camphidone* (V. und VI.);



gleichzeitig entsteht jedoch, unter Eliminierung beider O-Atome, eine sauerstofffreie Base, das *Camphidin* (VII.). Welche der beiden Formeln V. u. VI. den als α - und



β -Camphidon unterschiedenen Verbb. zukommt, liefs sich nicht ermitteln; eine weitere Reduktion der Camphidone zum Camphidin gelang weder auf elektrolytischem Wege, noch bei Anwendung von Na + Amylalkohol; auch gegen Barytw., durch welches das Pyrrolidon so leicht aufgespalten wird, sind die Camphidone äußerst beständig. — Die Gewinnung dieser Verbb., welche gleichzeitig Campher- u. Piperidon-, bezw. Piperidinabkömmlinge sind, hat auch in pharmakologischer Hinsicht Interesse. In der Hoffnung, dafs diese Substanzen, deren Wirkung nach SCHMIEDEBERG eine campherähnliche ist, wegen ihrer Wasserlöslichkeit einen brauchbaren Ersatz des Camphers bilden werden, hat die Firma BÖHRINGER & SÖHNE deren Darst. zum Patent angemeldet. — *Camphersäureimid* bereitet man am besten durch sechsstündiges Erhitzen von 100 Tln. *d*-Camphersäure mit 66 Tln. 25%ig. wss. Ammoniak auf 180°. Das aus W. umkristallisierte Prod. schm. bei 248° (korr.); die optische Aktivität tritt nur in sehr konz. Chlf.-Lsgg. deutlich zu Tage: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +5,45^\circ$ für eine Lsg. von 20 g Imid in 100 ccm Chlf.; eine halb so starke Lsg. zeigte nur $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +4,3^\circ$ u. eine Lsg. von 5 g Imid in 100 ccm Chlf. nur $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +1,55^\circ$; verdünntere Lsgg., sowie eine Lsg. von 5 g Imid in 100 ccm Bzl. liefsen selbst in 40 ccm langer Schicht keine Aktivität erkennen. — Die Reduktion wurde in 65%iger Schwefelsäure mit 90 Amp. bei 41–45° innerhalb 3 Stdn. erreicht. Die mit dem doppelten Volum W. verd. Fl. wurde mit Chlf. ausgeschüttelt, die Chlf.-Lsg. mit Na-Sulfat getrocknet und der Rückstand destilliert, wobei die Hauptmenge der Camphidone bei etwa 308° übergang. Zur Gewinnung des Camphidins wurde die schwefelsaure Fl. mit Ca-Carbonat beinahe neutralisiert, vom Gips abfiltriert, stark konz., mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Ausbeute: 57,5 g Rohcamphidon +

22 g Camphidin aus 150 g Camphersäureimid. — Die Trennung der beiden Camphidone gelang durch fraktioniertes Umkrystallisieren der Pikrate aus W.; aus den Salzen wurden die Basen durch Verreiben mit wss. K-Carbonatlg. und $\frac{1}{2}$ -ständiges Schütteln mit Chlf. wiedergewonnen. — α -Camphidon (aus dem wl. hochschm. Pikrat). Destilliert als farbl. Öl über, das zu einer weichen, schwach nach Campher riechenden M. erstarrt; salmiakähnliche Krystallformen aus ca. 25 Tln. sd. W.; F. 230—232°; Kp_{760} , 295°; all. in A., Ä., Bzl., Chlf., Essigester, w. Aceton; l. in etwa 13 Tln. h. Lg. vom Kp. 60—80°; 10 g Substanz in 100 ccm Bzl.: $[\alpha]_D^{20} = -37,2^\circ$, die Verb. dreht also viel stärker u. in entgegengesetzter Richtung wie das Camphersäureimid. — Das Pt-Salz löst sich in 18 Tln. sd. Normalsalzsäure. — Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure fallen in verd. Salpetersäure unl., in Ammoniak l. Ndd. — Wismutkaliumjodid giebt einen ziegelroten, amorphen, wl. Nd. — $HgCl_2$ -Doppelsalz. Flache Nadelchen; unl. in verd. Salzsäure. — $KMnO_4$ greift das α -Camphidon nur langsam an. — Pikrat. Gelbe Nadelchen; F. 190—192°; l. in etwa 55 Tln. sd. W. oder 9 Tln. h. A. — Elektrolytisch ist das α -Camphidon nicht weiter zu reduzieren; bei Anwendung von viel Na + Amylalkohol bilden sich kleine Mengen einer starken, anscheinend camphidinhaltigen Base; durch vierständiges Kochen mit Na-Alkoholatlg. oder Erhitzen mit Barytwasser auf 180° wurde das α -Camphidon kaum verändert. — β -Camphidon (aus dem leichter l., tiefer schm. Pikrat). Nadeln mit 1 H_2O aus W., die bei 100° wasserfrei werden und bei 225° schm.; Kp_{757} , 307—308°; l. in etwa 30 Tln. W. von 20°, bezw. 4 Tln. sd. W.; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Essigester, Aceton; auch in Lg. leichter l. als die α -Verb.; 10 g Substanz in 100 ccm Bzl.: $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$. — Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lsg. einen krystallinischen, im Überschuss des Fällungsmittels zll. Nd. — $HgCl_2$ -Doppelverb. Krystallin., schwerer Nd. — Gegen Silbernitrat, $KMnO_4$, Wismutkaliumjodid, Phosphorwolfram- u. Phosphormolybdänsäure verhält sich das β -Camphidon wie die α -Verb. — Pikrat. Im Vergleich zu demselben Salz des α -Camphidons derbere und tiefer gelb gefärbte Nadeln; F. 135—136°; l. in 20 Tln. sd. W., bezw. 1 Tl. sd. A. — Ist elektrolytisch ebenso wenig wie das α -Derivat reduzierbar, wird aber von Na + Amylalkohol anscheinend etwas leichter angegriffen; ist gegen Alkalien ebenso beständig wie das α -Camphidon. — *Camphidin* (VII.). Destilliert beim Abschluss von CO_2 unzersetzt über und erstarrt zu einer weichen, campherähnlich riechenden Krystallm.; F. 186°; Kp_{766} , 209°; wl. in sd. W., sonst ll.; mit Wasserdampf leicht flüchtig; die Dämpfe färben den Fichtenspan intensiv gelb; 10 g Substanz in 100 ccm Bzl.: $[\alpha]_D^{20} = +23,90^\circ$; starke Base. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}N \cdot HCl$. Zu Drusen vereinigte Spielse aus A. + Ä. — Pt-Salz. Viereckige Tafeln, bezw. spielsige Nadeln aus W.; l. im Überschuss des Fällungsmittels; zll. in h. W.; ll. in A. — Nitrat, $C_{10}H_{18}N \cdot HNO_3$. Nadeln aus A.; F. 199° unter Zers.; zll. in h. W., A. — *Acetylcamphidin*, $C_{10}H_{18}N \cdot COCH_3$, wird durch mehrständiges Kochen der Base mit der fünffachen Menge Acetanhydrid erhalten; weiche Krystallm.; F. 30—40°; Kp , 290—291°. — *Nitrosocamphidin*, $C_{10}H_{18}N \cdot NO$, entsteht beim Zufügen von Nitrit zur salzsauren Lsg. der Base; spielsige Nadeln aus A. — Mit Phenylsenföf reagiert das Camphidin heftig unter B. von *Camphidinphenylthioharnstoff*, $C_{10}H_{18}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$; seidenglänzende Krystallwarzen aus A.; F. 142—145°; ll. in w. A., Bzl., Essigester, Aceton; fast unl. in W., Lg., Ä. — Brom fällt aus der Lsg. des Camphidins in HBr ein rotgelbes *Perbromid*; behandelt man dasselbe mit Kali, so wandelt es sich in ein farbloses, campherartig riechendes Stickstoffbromid um, welches bei der Dest., sowie allmählich auch beim Stehen in äth. Lsg. sich in die Bromhydrate des Camphidins und anderer Basen umlagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3274—86. 26/10. [1/10.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.)

STELZNER.

St. von Niementowski, *Derivate des Biphenyls*. Auf die Veröffentlichung von

FR. ULLMANN und JEAN BIELECKI (S. 478) hin publiziert Vf. folgende, mit Cezar Wichrowski angestellte Verss.: *o*-Nitranilin bildet beim Diazotieren in salzsaurer Lsg. und Eintragen von Kupferpulver neben *o*-Chlornitrobenzol beträchtliche Mengen von *2,2'*-Dinitrobiphenyl:

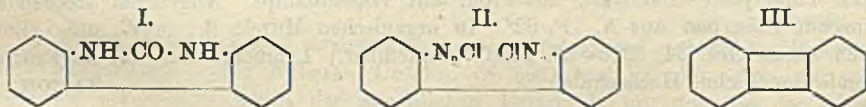


(vgl. die B. des Diphenyls nach GATTERMANN u. ERHARDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1226; C. 90. I. 999).

Darst. des *2,2'*-Dinitrobiphenyls, $C_{12}H_{10}O_2N_2$. 276 g *o*-Nitranilin werden mit verd. Salzsäure und 143 g $NaNO_2$ diazotiert und die k. Fl. zu einer aus 1 kg krystallisiertem Kupfersulfat durch Zinkstaub ausgefällten Kupferpaste unter lebhaftem Rühren zugegeben. Der mit A. von W. befreite Nd. wird mit Bzl. extrahiert und die Benzollsg. fraktioniert eingedampft. Das in den letzten Mutterlagen befindliche *o*-Chlornitrobenzol wird am besten durch Dest. gereinigt. Ausbeute an Dinitroprod. 60%. Krystalle aus Lg., F. 128°. In organischen Mitteln wl. Durch besondere Verss. wurde nachgewiesen, daß bei Verwendung von H_2SO_4 zum Diazotieren, Zinkstaub zum Zers. der Diazolsg. oder von alkoh. Lsgg. die Ausbeuten schlechter sind; ferner daß die Kondensation nicht durch Einw. des Kupfers auf primär gebildetes *o*-Chlornitrobenzol geschieht.

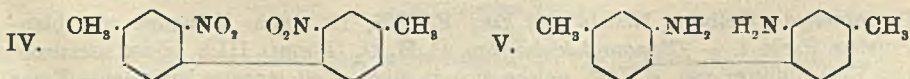
Die Reduktion des *2,2'*-Dinitrobiphenyls zu *2,2'*-Diaminobiphenyl, $C_{12}H_{12}N_2 = H_2N^2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N^2H_2$, geschieht durch Zinn und rohe Salzsäure unter Selbsterwärmung. Ausbeute quantitativ. Lange Plättchen aus Lg. oder A., F. 81°. — *2,2'*-Diformylaminobiphenyl, $C_{14}H_{12}O_2N_2 = (CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2$. B. Aus dem Diamin durch sd. Ameisensäure. Derbe Krystalle aus A. F. 137°. In A., Aceton, Bzl. ll., in Ä. wl., in siedendem W. swl. Neutral. — *2,2'*-Dibenzoylaminobiphenyl, $C_{26}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2$. B. Durch Natronlauge u. Benzoylchlorid in der Kälte. Derbe, gut ausgebildete Nadeln aus W. F. (176°) 184°. In organischen Mitteln etwas weniger l. als die Formylverb. In W. unl. — *Carbonyl-2,2'*-diaminobiphenyl, $C_{13}H_{10}ON_2 = I$. B. Aus äquimolekularen Mengen Diaminobiphenyl u. Harnstoff bei 190—205°. Wasserhelle, glänzende, dicke Nadeln aus Eg. F. 310°. Sublimiert schon bei 130° langsam. Ist in den gewöhnlichen organischen Mitteln, außer Eg., swl. oder unl.

Neue Bildungsweise des Carboxols. Die Versuche, aus diazotiertem Diaminobiphenyl (II.) zu einem Biphenylen (III.) direkt, oder durch Vermittelung des *2,2'*-Di-



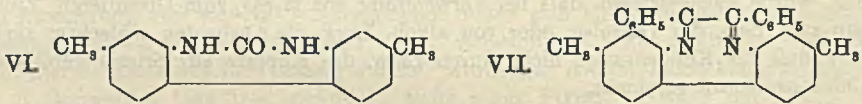
chlorbiphenyls zu gelangen, sind noch nicht abgeschlossen. Dagegen entstand durch Behandlung des Tetrazoniumchlorids mit frisch gefälltem Kupferpulver bei -5° bis -2° unter heftiger Stickstoffentwicklung *Carboxol*, F. 238°, in geringer Menge (vgl. TAUBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 200; 26. 1703; C. 91. I. 409; 93. I. 366).

2,2'-Dinitro-4,4'-dimethylbiphenyl, $C_{14}H_{12}O_2N_2 = IV$. Darst. Aus *m*-Nitro-p-toluidin wie beim Dinitrobiphenyl. Ausbeute über 66% des Ausgangsmaterials. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 140°. Bräunt sich rasch im Sonnenlicht. In W. swl., in A. und Ä. swl., leichter l. in Bzl. und Eg. In Ammoniak, Alkalien und verd. SS. unl. — *2,2'*-Diamino-4,4'-dimethylbiphenyl, $C_{14}H_{16}N_2 = V$. B. Aus dem Di-



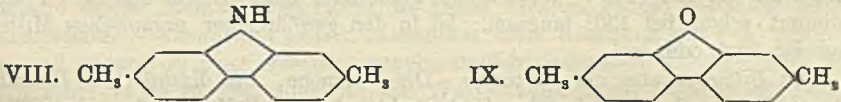
nitroprod. durch Zinn und Salzsäure. Stäbchen und konzentrisch gruppierte Nadeln

aus A. F. 120°. In organischen Mitteln ll., in Lg. zwl., in h. W. zwl. Gibt ll. Salze mit Mineralsäuren; ein Platin- und Goldchloriddoppelsalz. — *2,2'-Diformyl-amino-4,4'-dimethylbiphenyl*, $C_{18}H_{16}O_2N_2 = [COH \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$. B. Durch sd. Ameisensäure. Derbe Krystalle oder Nadeln aus A. F. (185°) 187°. In W. u. Ä. swl., in h. Bzl. wl., in A., Aceton, Essigester l. — *2,2'-Diacetylamino-4,4'-dimethylbiphenyl*, $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$. B. Durch sd. Acetanhydrid als ein durch Waschen mit Ammoniak schnell erstarrendes Öl. Derbe Krystalle oder Nadeln aus A. F. 189°. In W. swl., in h. organischen Mitteln ll. — *2,2'-Dibenzoylamino-4,4'-dimethylbiphenyl*, $C_{28}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$. B. Durch Natronlauge und Benzoylchlorid in der Kälte. Nadeln aus A. F. 170°. — *Carbonyl-2,2'-diamino-4,4'-dimethylbiphenyl*, $C_{16}H_{14}O_2N_2 + \frac{1}{2} C_2H_4O_2 = VI$. B. Aus der Base und Harnstoff bei etwa 200°. Schneeweisse, wollige Nadeln aus Eg. F. 339°. Verliert den Krystalleisessig langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sublimiert bei 130°. In organischen Mitteln swl., in 2–3 Tln. h. Eg. l. — *Benzil-2,2'-diamino-4,4'-dimethylbiphenyl*, $C_{28}H_{22}N_2 = VII$. B. Aus



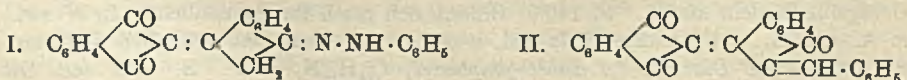
dem Diamin u. Benzil bei 220°. Blafgelbe Nadeln oder Stäbchen aus Eg. F. 242°. In sd. W. unl., in A. und Aceton swl., in Bzl. und Eg. l. In verd. SS. u. Alkalien unl., in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe l., wird durch W. unverändert gefällt.

4,4'-Dimethylcarbazol, $C_{14}H_{13}N = VIII$. B. Diazotiertes Diaminodimethylbiphenyl liefert mit KSH bei -5° ein gelbes, flockiges, in organischen Mitteln all. Prod., das bei 50–70° unter Schäumen schmilzt und bei der trockenen Dest. unter Schwefelammoniumabspaltung in Dimethylcarbazol übergeht. Lebhaft glänzende, weisse Nadeln aus A. F. 283°. In W. swl., in organischen Mitteln mäfsig l. Ist indifferent. Die alkoh. Lsg. zeigt die Fichtenspanrk. schwach. — *4,4'-Dimethylbiphenylenoxyd*, $C_{14}H_{12}O = IX$. B. Aus diazotiertem Diaminodimethylbiphenyl

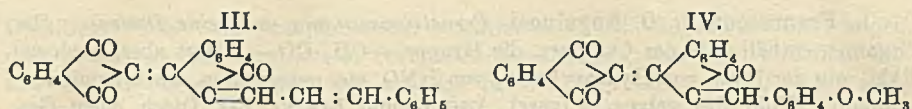


durch Kupferpaste und Dest. des Prod. mit Wasserdampf. Angenehm riechende, glänzende Blättchen aus A. F. 82°. In organischen Mitteln ll., in W. unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3325–37. 26/10. [September.] Lemberg. Lab. für allgemeine Chemie der Techn. Hochschule.) RASSOW.

E. Hoyer, *Über einige Abkömmlinge des Anhydrobisdiketohydrindens*. Das *Monophenylhydraxon des Anhydrobisdiketohydrindens (Biindons)*, $C_{24}H_{18}O_2N_2$ (Formel I.), erhielt der Vf. durch Hinzufügen von 0,6 g Phenylhydrazin zu einer Lsg. von 0,5 g Biindon in 50 ccm Eg. Blutrote Nadeln; F. 236° (unter Zers.); l. in Aceton, Chlf.; wl. in A. und Eg.; in Alkali mit orangegelber Farbe l. — *Benzalbiindon*, $C_{25}H_{14}O_3$ (Formel II.). B. Bei 5 Min. laugem Kochen von 0,5 g Biindon mit 3 g

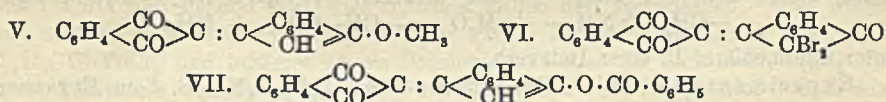


Benzaldehyd. Gelbrote Nadeln aus Eg.; F. 205°; in alkoh. Kalilauge mit blauvioletter Farbe l. — *Cinnamylidenbiindon*, $C_{27}H_{18}O_3$ (Formel III.), bildet scharlachrote Krystallflitter vom F. 243°, welche sich in alkoh. Kali langsam mit blauer Farbe lösen; l. in heissem Eg. — *p-Methoxybenzalbiindon*, $C_{26}H_{16}O_4$ (Formel IV.). Rot-



braune Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer; F. 242°; ll. in h. A.; in alkoh. Kali rotviolett löslich.

Biindonmethylläther, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_3$ (Formel V.), entsteht beim Sättigen einer Suspension von Biindon in Methylalkohol mit HCl-Gas. Dunkelrote Nadeln; F. 196°; ll. in Eg., Bzl., Lg., Ä., Aceton, Chlf.; in kalter Soda- und Kalilauge unl.; beim Erwärmen mit alkoh. Kali wird die Verb. verseift. — *Biindoläthyläther*, $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_8$. B. Man vermischt eine Suspension von 1 g Biindon in 50 ccm A. mit 5 g P_2O_5 und kocht dann am Rückfluschkühler. Rotbraune Nadeln. F. 159°. — *Biindonpropyläther*, $\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Dunkelrote Nadeln; F. 135°. Beim Erwärmen der Eg.-Lsg. mit Brom u. etwas Jod entsteht *Dibrombiindon* (Formel VI.). — *Benzoylbiindon*, $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (Formel VII.). Dunkelrote Nadeln; F. 210—214° (unter Zers.); wird beim Erwärmen mit



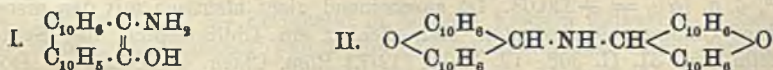
Alkalien verseift. — *Dibrombiindon*, $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$ (Formel VI.), entsteht in quantitativer Aubeute beim Kochen einer Lsg. von 1 g Biindon in 12 g Eg. mit 0,5 g Jod und 3 g Brom. Orange gelbe Schuppen; F. 251° (unter Zers.); swl. Wird durch heißes Natriumalkoholat in Monobrombiindon verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3269—74. 26/10. [1/10.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Mario Betti, *Synthesen von α -Naphtoxinderivaten*. Aus α -Naphtol, Benzaldehyd und Anilin entsteht direkt dieselbe Verb., welche Vf. kürzlich (Gaz. chim. ital. 31. II. 192; C. 1901. II. 1010) auf einem Umwege erhalten hat, nämlich das *α -Naphtoxanbenzalanilin (2,3,4-Triphenyl-1,3- α -naphtisoaxin)*, Blättchen aus Bzn., F. 153—160°, welches durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid seinen F. auf 195—197° erhöht, ohne in der Zus. geändert zu werden.

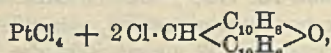
Aus α -Naphtol, p-Toluidin und Valeraldehyd erhält man analog *α -Naphtoxanvaleraltoluidin (2,4-Dibutyl-3-tolyl-1,3- α -naphtisoaxin)*, $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{ON}$, glänzende Nadeln aus A., F. 191°. (Gaz. chim. ital. II. 209—14. [27/6.] Florenz. Inst. di Stud. Sup.)

FROMM.

R. Fosse, *Über das vom vermeintlichen Dinaphtylenglykol sich ableitende Amin*. Unter Fortsetzung seiner früheren Unterss. (S. 593) legt Vf. dar, daß das von ROUSSEAU dargestellte Amin der angeblichen Formel I. mit dem bei der Einw. von NH_3 auf Monobromdinaphtoxanthen erhaltenen *Bisdinaphtoxanthenamin* (II.) identisch ist.

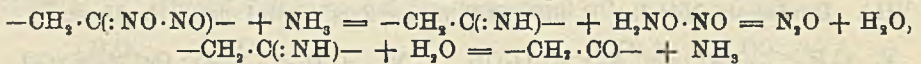


Rauchende Halogenwasserstoffsäuren verwandeln dieses Amin nicht in Salze, sondern spalten NH_4Br , bzw. NH_4Cl ab unter gleichzeitiger B. von Brom-, bzw. Chlordinaphtoxanthen. Beim Behandeln der salzsauren Lösung desamins entsteht nicht ein Chloroplatinat, sondern ein Doppelchlorid der Zus.:



welches Vf. früher beschrieben hat, und welches bei der Einwirkung von PtCl_4 auf die salzsaure Lsg. von dem Dinaphtoxanthenchlorid entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 639—41. [21/10.*]) HESSE.

L. Francesconi u. O. Angelucci, *Pernitrososantonin und seine Derivate*. Das *Santonin* enthält, wie der Campher, die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$, liefert aber, analogen Rkk., wie der Einw. von Hydroxylamin, von HNO_2 etc. unterworfen, kein Isonitrososantonin. Wohl aber gelang es (vergl. ANGELI und RIMINI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1077; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 4. II. 255; 5. I. 394; 6. II. 26; C. 95. I. 1170; 96. I. 369; II. 177; 97. II. 490), ein *Pernitrososantonin* zu erhalten. Dasselbe nimmt mit dem LIEBERMANN'schen Reaktiv eine blaugrüne Färbung an, bildet bei Behandlung mit NH_3 , Alkalien und konz. SS. unter N_2O -Entw. das *Santonin* zurück und liefert bei Einw. von Hydrazin oder Semicarbazid, leichter als *Santonin* selbst, das entsprechende Hydrazon u. Semicarbazon. Vff. nehmen daher für das *Pernitrososantonin* und ebenso für den *Pernitrosocampher* unter Verwerfung der von TIEMANN, sowie andererseits von ANGELI aufgestellten Formeln die Konstitution eines Nitrosooxims, $-\text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{NO}(\text{NO})$, an u. erklären die Rückbildung des ursprünglichen Ketons durch SS. etc., als eine Hydrolyse gemäß dem Schema:

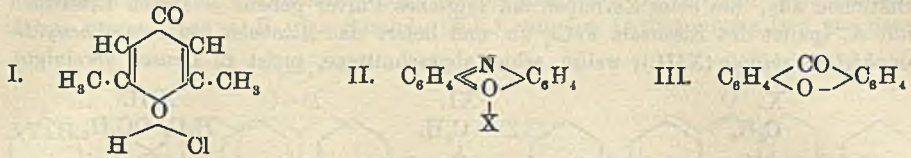


unter intermediärer B. einer Iminverb.

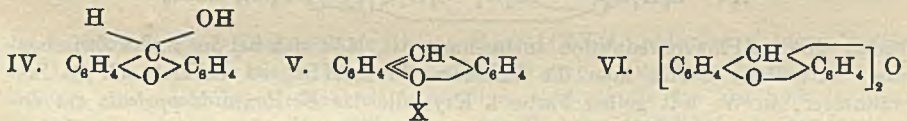
Experimenteller Teil. *Pernitrososantonin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2$. B. Beim Erwärmen von 10 g *Santoninoxim* mit 50 ccm Amylnitrit am Rückflusskühler. Man destilliert das Rk.-Prod. im Vakuum, worauf sich aus dem in wenig Essigester u. Ä. gelösten sirupösen Rückstand beim Verdunsten des Lösungsmittels gelbliche Nadeln, F. 190° unter Zers., ll. in Chlf., A., Essigester, Aceton, wl. in Ä., fast unl. in W., abscheiden. Giebt in Chlf.-Lsg. mit einer Konzentration von 1,2056% in einem 22 Zentimeterrohr ein Drehvermögen von $+4,54^\circ$, d. h. $[\alpha]_D = +169,62$. — *Santoninhydrazid*, $(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2)_2$. B. Beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. von *Pernitrososantonin* mit einer wss. Lsg. von etwas überschüssigem Hydrazinsulfat und gefällttem CaCO_3 bis zur Entw. von CO_2 und N_2O -Dämpfen. Aus Essigester kleine, dimetrische Oktaëder, F. 254° unter Zers., ll. in A., Chlf., Essigester, wl. in Ä. Zers. sich mit HCl in *Santonin* und Hydrazin. — *Santoninsemicarbazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$. B. Beim Erwärmen von *Pernitrososantonin* in A. mit etwas überschüssigem festen Semicarbazidchlorhydrat und festem Natriumacetat im Wasserbade am Rückflusskühler. (Bei Verwendung von CaCO_3 entstand, wohl infolge Zers. des Semicarbazids in Hydrazin, das eben beschriebene Hydrazid.) Aus Essigester fast weisse M., F. 232° unter Zers., l. in A., wl. in Bzl. und Ä. — *Dichlorsantonin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Cl}_2$. B. Man destilliert Nitrosylchlorid, bereitet aus feuchtem Chlor und feuchtem Stickstoffdioxid durch Überleiten über Tierkohle, unter guter Kühlung in festes *Santonin*, bis dieses sich völlig löst, u. läßt die Lsg. verdunsten. Aus Essigester weisse, rhombische Prismen, F. 160° unter Zers., l. in A., Chlf., wl. in Ä., fast unl. in W. Zeigt im 22 Zentimeterrohr in Chlf.-Lsg. bei einer Konzentration von 1,4632% ein Drehvermögen von $+7,475^\circ$, d. h. $[\alpha]_D = +230,08$. Ist anscheinend nicht identisch mit den bisher beschriebenen Chlorsantoninderivaten und offenbar ein Additionsprod. des *Santonins*. (Gaz. chim. ital. 31. II. 302–12. 19/10. [12/7.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

A. Werner, *Über Carboxonium- und Carbothioniumsalze*. Eine Reihe von Pyronderivaten, sowie gewisse Pflanzenfarbstoffe (Morin, Quercetin, Luteolin etc.) geben mit SS. salzartige Verb., obwohl sie keinen Stickstoff enthalten. Von COLLIE und TICKLE (J. Chem. Soc. London 75. 710; C. 99. II. 370) ist in derartigen Verb. ein dem pentavalenten N entsprechendes, vierwertiges, salzbildendes O-Atom angenommen und das Dimethylpyronchlorhydrat z. B. als ein Salz der Formel I. aufgefaßt worden; KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2610; 34. 1623; C. 99. II. 911; 1901. II. 133) hat dann die Existenz „quaternärer“ Azoxoniumsalze (II.) nachgewiesen, u. vor kurzem wurden von BAEYER und VILLIGER (S. 973) zahlreiche analoge Salze

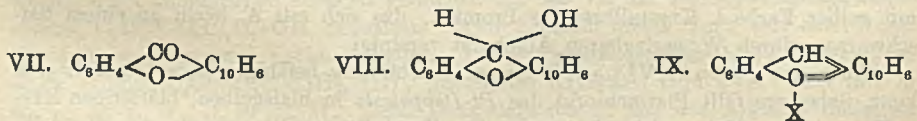
O-haltiger Verbb. mit komplexen SS. beschrieben. — Die folgenden Verss. zeigen, daß *quaternäre Carboxonium-* u. *Carbothioniumsalze* in großer Zahl erhältlich sind und in der Farbstoffchemie eine wichtige Rolle spielen dürften. — *Xanthon* (III.)



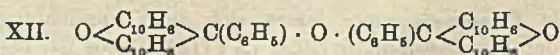
ist nach R. MEYER und SAUL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1272) durch Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lsg. zu *Xanthydro*l reduzierbar; letzteres gleicht in seinen Eigenschaften durchaus den Pseudobasen der N-haltigen Triphenylmethanfarbstoffe u. ist demgemäß als *Pseudoxanthoxoniumbase* (IV.) aufzufassen. In Mineralsäuren l. es sich momentan mit intensiv gelber Farbe unter B. von *Xanthoxoniumsalzen* (V.). Das Chlorid und Bromid sind, weil zu leicht löslich und veränderlich, nicht isolierbar; ersteres giebt aber mit FeCl₃, PtCl₄ u. HgCl₂ krystallinische gelbe Ndd., z. B. C₁₃H₉OCl·FeCl₃, und letzteres ist als Bromoplatinat oder als Perbromid, C₁₃H₉OBr₃ (gelbe Nadelchen) quantitativ fällbar. Da diese Salze und Doppelsalze jedoch sehr leicht hydrolysiert werden, so l. man zu ihrer Darst. das Xanthydro in k. Eg., fügt HCl, bezw. HBr hinzu und fällt mit FeCl₃, Brom etc. — Das Xanthydro selbst ist aus Lg. umkrystallisierbar, geht aber beim Stehen langsam in *Xanthyloxyd* (VI.)



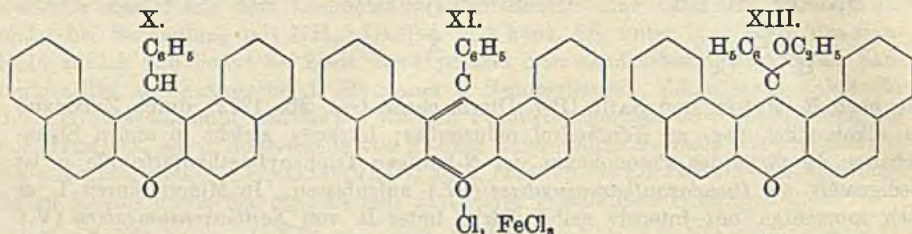
über. — Beständig als die Xanthoxoniumsalze sind die analog erhältlichen Derivate des *Pheno-α-naphtoxanthon*s (VII.). Letzteres färbt sich beim Zufügen von Zinkstaub zu seiner alkoh.-alkal. Lsg. vorübergehend grün; auf Wasserzusatz scheidet die schließlich hellgelb gewordene Lsg. das *Pseudopheno-α-naphtoxanthydro*l (VIII.) als voluminösen Nd. ab. Das Hydrol kann aus Lg. umkrystallisiert werden, geht dabei aber anscheinend teilweise in das Oxyd über. In Mineralsäuren l. es sich mit intensiv braungelber Farbe unter B. von ziemlich beständigen *Phenylen-α-naphtylen-carboxoniumsalzen* (IX.). Das Eisenchloriddoppelsalz, C₁₇H₁₁OCl·FeCl₃, ist quanti-



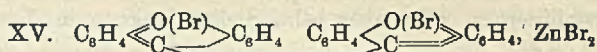
tativ als braunrote M., das Perbromid in braunen Flocken fällbar. — Ersetzt man in den soeben beschriebenen Verbb. das Mesowasserstoffatom durch einen aromatischen Rest, so gelangt man zu noch beständigeren Carboxoniumderivaten. Das *Benzal-β-dinaphtyloxyd* (X.), welches nach CLAISEN (LIEBIG'S ANN. 237. 265) bequem darstellbar ist, liefs sich in eisessig-salzsaurer Lsg. durch Braunstein leicht oxydieren; die rotgelbe Lsg. schied auf Zusatz von FeCl₃ das *Eisenchloriddoppelsalz des meso-Phenylidinaphtylen-carboxoniumchlorids* (XI.) ab. Zentimeterlange, orangefarbene, im auffallenden Licht kantharidengrün glänzende Nadeln aus Eg.; unl. in W.; mit rotgelber Farbe in Aceton ll. Auf Zusatz von W. fällt aus letzterer Lsg. das *Anhydrid des Dimesophenylidinaphtylen-carbinoloxyds* (XII.) aus; farblose, zentrisch vereinigte,



flache Nadelchen; F. 248° unter Bräunung; in SS. mit rotgelber Farbe ll. — Fügt man zu der gelblichen Eg.-Lsg. HBr u. dann Brom, so krystallisiert das *Perbromid des meso-Phenylkinaphtylencarboxoniumbromids*, $C_{37}H_{17}OBr_3$, in goldschillernden Blättchen aus, die beim Zerreiben ein rotgelbes Pulver geben. — Durch Erwärmen mit A. spaltet das Eisensalz $FeCl_3$ ab und liefert das *Alkoholat des meso-Phenylkinaphtylencarbinols* (XIII.); weisse, schief abgeschnittene, meist zu Drusen vereinigte,

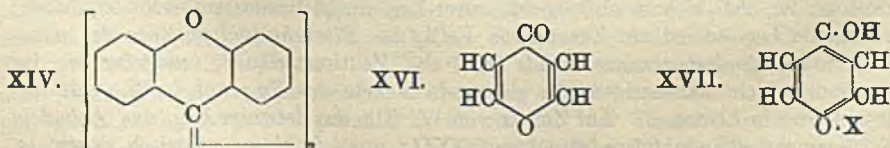


breite Prismen aus Bzl.; F. 218—219°. — Durch die B. dieser Verb. dokumentieren die Carboxoniumpseudobasen ihre nahe Verwandtschaft mit den Triphenylmethanfarbstoffen besonders deutlich. — Wird Xanthon in Eg.-Lsg. mit Zinkstaub + HCl reduziert, so liefert es nach KOSTANECKI und GURGENJANZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2310; C. 95. II. 721) *Dixanthhylen* (XIV.). Diese Reduktion, bei welcher inter-



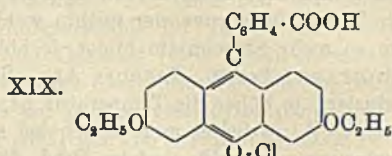
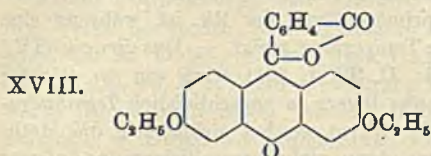
mediär eine Art Pinakonreduktion anzunehmen ist, läßt sich bei der B. des Zwischenprod. aufhalten; ersetzt man die Salzsäure durch HBr, so scheidet sich als Brei braunroter, in W. mit gelber Farbe l. Krystalle das *Zinkbromiddoppelsalz des Dixanthoxoniumbromids* (XV.) ab. — Dixanthoxoniumsalze können ferner erhalten werden durch Aufschlänmen von Dixanthylen in h. Eg., Zufügen von Na-Nitrit u. Kochen der sich abscheidenden weissen Verb. mit SS. Noch einfacher ist es, in eine 60—70° w. Benzoluspension des Dixanthylens salpetrige Säure einzuleiten, das sich unter Entw. von Stickoxyd ausscheidende hochrote Dixanthoxoniumnitrat in verd. Salzsäure zu lösen und mittels $FeCl_3$ das Eisendoppelsalz des Chlorids zu fällen. — Auf Zusatz von konz. Salpetersäure zur wss. Lsg. des Eisensalzes krystallisiert das Nitrat $C_{36}H_{16}O_9(NO_3)_2$, in derben, braunen, bläulich glänzenden Krystallen aus, die in W. wl. sind. — Durch Verreiben mit konz. HBr entarrt es zu einem in W. mit gelber Farbe l. Krystallbrei des Bromids, das sich mit A. leicht zu einem tief-schwarzen, durch W. zerlegbaren Alkoholat vereinigt.

Auch das *Pyron* (XVI.) selbst ist zur Salzbildung befähigt. Aus seiner Lsg. in konz. Salzsäure fällt Platinchlorid das *Pt-Doppelsalz* in blafgelben, blätterigen Krystallen; grofse, flächenreiche, bernsteingelbe Krystalle aus W.; unl. in A.; sl. in W. — Von den Salzen der eingangs erwähnten Pflanzenfarbstoffe verdient das *Morinsulfat* Interesse, weil es wasserfrei ist und in seiner Zus. völlig den „quaternären“ Oxoniumsalzen entspricht. Dies bildet eine starke Stütze für die Auffassung der Pyronsalze als *p-Oxyproxoniumverbindungen* (XVII.).

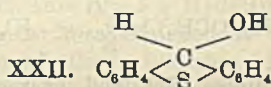
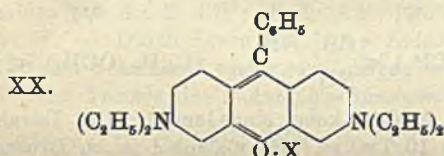


Auch auf die *Fluorescein*gruppe lassen sich diese Anschauungen leicht übertragen; während der Fluoresceindiallyläther (XVIII.) farblos ist, besitzt sein Chlor-

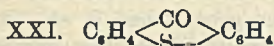
hydrat (NIETZKI, SCHRÖTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 50) eine intensiv gelbe Farbe. Letzterer Umstand findet in der Auffassung der Verb. als Carboxoniumsalz (XIX.) leicht eine Erklärung. — Ferner dürften die *Rhodamin*-, *Rosamin*- und *Pyronin*farbstoffe als Oxoniumderivate anzusprechen sein; die Analogie tritt deutlich hervor, wenn man z. B. das Rosamin (XX.) mit den Carboxoniumsalzen aus dem



Benzal- β -dinaphtyloxyd (X.) vergleicht. — Schliesslich erwähnen die Vf. noch, daß der Schwefel analog dem Sauerstoff in seiner vierwertigen Form zur Salzbildung befähigt ist (vgl. KEHRMANN, l. c.), u. zwar bedingt der Ersatz von Oxoniumsauerstoff durch Thioniumschwefel eine ganz bedeutende Verstärkung des chromophoren Charakters der betreffenden Moleküle. — *Thioxanthon* (XXI.) kann in alkoh. Lsg.



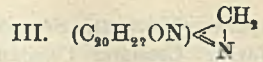
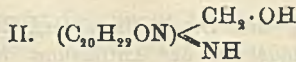
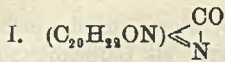
durch Natronlauge + Zinkstaub zu *Thioxanthhydrol* (XXII.) reduziert werden; Nadeln aus Lg.; F. ca. 150°. Dieses Hydrol ist ebenfalls eine Pseudobase; es giebt mit SS. intensiv orangerote Lsgg., die weit beständiger sind als die des Xanthydrols. Aus der bromwasserstoffsäuren Lsg. fällt Brom das *Perbromid* (XXIII.) in kupferroten,



prachtvoll goldglänzenden Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3300—11. 26/10. [September.] Zürich.) STELZNER.

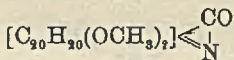
Henri Imbert, *Einwirkung der Pyridinbasen auf die Tetrahalogenchinone. Hydrochinonderivate.* Um festzustellen, ob in den früher (S. 473) beschriebenen Verb. die Chinongruppe erhalten geblieben ist, hat Vf. das *Pyridylmonooxydichlorchinon*, $C_6H_4N \cdot C_6Cl_2O_2 \cdot OH$, reduziert. Beim Erhitzen dieser Verb. mit einer konz. SO_2 -Lsg. wurden zwei Verb. erhalten: 1. die *Pyridylmonochlorhydrochinonsulfonsäure*, $C_6H_4N \cdot C_6Cl(SO_3H)(OH)_2 \cdot OH$, grauweiße Krystalle, l. in k. A., fast unl. in Ä., wl. in k. W., ll. in sd. W. Beim Behandeln der S. mit wss. Alkalien findet an der Luft starke Braunfärbung statt. $FeCl_3$ giebt eine dunkelrote, Ferrosulfat eine blaue Färbung mit der Verb.; eine alkal. Kupferoxydlsg. wird reduziert. — 2. Die Mutterlauge, aus welchen diese S. erhalten wurde, enthalten *Pyridylmonooxydichlorhydrochinon*, dessen Sulfat in farblosen, an der Luft rot werdenden Krystallen, ll. in sd. W., krystallisiert. Die Bildungsweise dieser beiden Körper, sowie ihre leichte Oxydierbarkeit zeigen, daß die durch Einw. der Pyridinbasen auf Tetrahalogenchinone entstehenden Verb. Chinone sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 633—34. [21/10.*]) HESSE.

Julius Tafel u. Kurt Naumann, *Die elektrolytische Reduktion des Strychnins und Brucins.* Bei der elektrolytischen Reduktion des *Strychnins* (I.) in schwefelsaurer Lsg. hat TAFEL (LIEBIG'S ANN. 301. 291; C. 98. II. 718) *Tetrahydrostrychnin* (II.) und *Strychnidin* (III.) erhalten. Eine Wiederholung der Versuche im ge-

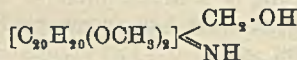


geschlossenen Apparat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2216; C. 1900. II. 411) zeigte, daß die Rk. ziemlich träge verläuft und die Ausbeute an den einzelnen Prodd. von der Temperatur ziemlich abhängig ist: bei niedriger Temperatur entsteht vorwiegend der Tetrahydrokörper, der mithin wohl das primäre Prod. der Rk. ist, während sich um so mehr Strychnidin bildet, je höher die Temperatur steigt. — Das *Brucin* (IV.) (MONFANG, TAFEL, LIEBIG'S ANN. 304. 24; C. 99. I. 361) wird um so leichter reduziert, je höher die Temperatur ist, und zwar liefert es ausschließlich *Tetrahydrobrucin* (V.); arbeitet man jedoch bei mehr als 15°, so werden gleichzeitig die Methoxygruppen verseift, und im Prod. überwiegen dann nicht krystallisierende, äußerst luftempfindliche Substanzen. — Durch Erhitzen über 200° spaltet die Tetrahydroverb. W. ab und geht in *Brucidin* (VI.) über. — Das *Brucin* wurde, gel. in 4 Tln. 50%iger Schwefelsäure, mit 12 Amp. 7 Stunden bei höchstens 15° elektrolysiert, die mit Wasser verd. Fl. mit Ammoniak übersättigt, der ausfallende, rötliche, amorphe Nd. in Chlf. aufgenommen, mit K-Carbonat getrocknet, das Chlf. abdestilliert und

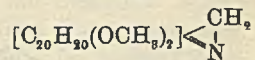
IV.



V.



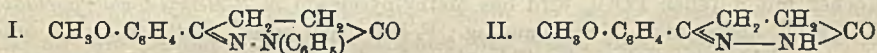
VI.



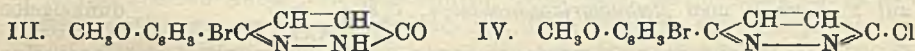
der sirupöse Rückstand mehrmals mit Methylalkohol eingedampft. Das Tetrahydrobrucin, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$, krystallisiert aus 10 Tln. sd. Methylalkohol in zu Drusen vereinigten Nadelchen (u. Mkr. dünne, prismatische Blättchen), die im evakuierten Kapillarrohr sich gegen 185° unter Abspaltung von W. zers. und bei 200–201° schm. Die Base ist in W. mit alkal. Rk. wl., in Bzl., Chlf. ll., in AA., Essigester, Aceton schwerer l. und in Ä. awl.; sie bildet wie das Tetrahydrostrychnin zwei Reihen von Salzen. Die Salze mit 1 Äquivalent S. reagieren neutral u. sind ziemlich beständig, die mit 2 Äquivalenten S. reagieren stark sauer und geben leicht S. ab. Alle Salze der Base sind in W. sl. und werden deshalb besser in alkoh. Lsg. dargestellt. — Monochlorhydrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Langgestreckte Blättchen aus 20 Tln. sd. A., giebt mit H_2PtCl_6 und HgCl_2 amorphe Ndd. — Auch das Pikrat ist amorph. — Sulfat. Nadelchen; ll. in w. A., k. W. — Das Dichlorhydrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, fällt beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der Base aus und färbt sich an der Luft bald grünlich. — Von salpetriger S. werden die Lsgg. des Tetrahydrobrucins dunkelgrün, dann dunkelrotbraun, beim Neutralisieren mit Soda intensiv rot gefärbt; durch Chlf. läßt sich ein Oxydations- oder Kondensationsprod. ausschütteln: mkr. dunkelrote Krystalle, welche die LIEBERMANN'sche Rk. nicht zeigen. — Beim Erhitzen im H-Strom schm. das Tetrahydrobrucin bei 208–209° unter geringer Gasentw.; hält man die Temperatur 40 Min. bei 215–220°, so bildet sich unter Wasserabspaltung *Brucidin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$. Zu Warzen vereinigte, seidenglänzende Nadelchen aus Essigester (20 Tln.), AA. oder Aceton, die sich im evakuierten Kapillarrohr gegen 195° bräunen und bei 198° schm.; in viel W. mit schwach alkal. Rk. l. — Monochlorhydrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. In A. dargestellt; dem Salz des Tetrahydrobrucins sehr ähnlich. — Durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel in saurer Lsg. unterscheiden sich *Brucidin* und Tetrahydrobrucin nicht sehr deutlich; die konz. Lsgg. in verd. SS. nehmen auf Zusatz von Eisenchlorid, Chromsäure oder salpetriger S. eine intensiv olivgrüne Färbung an, die bei längerem Stehen in rotbraun u. beim Übersättigen mit Soda in rot übergeht; die farblosen Lsgg. in konz. Schwefelsäure werden beim Erhitzen intensiv olivgrün, dann dunkelbraun. — *Chinin*, *Cinchonin* und *Cinchonidin* lassen sich in 50%ig. Schwefelsäure leicht reduzieren; die unter Aufnahme von 4 Atomen H entstehenden Prodd. sind jedoch nicht krystallisierbar und scheinen

mit den Verb. identisch zu sein, welche KONEK VON NORWALL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1637; 29. 803; C. 95. II. 453; 96. I. 1073) bei Anwendung von Na + Amylalkohol erhalten hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3291—99. 26/10. [1/10.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

Otto Poppenberg, *Zur Kenntnis der Pyridazine*. Der erste Teil der folgenden Verss. bezweckte, eine ergiebigere Darstellungsmethode für das 3-p-Oxyphenylpyridazin zu finden, welches nach GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 407; C. 99. I. 741) zur Gewinnung des Pyridazins dient; die erzielten Ausbeuten waren jedoch nicht besser, als die früher mit der p-Äthoxybenzoylpropionsäure erhaltenen. — Durch 8-stündige Einw. von 30 g AlCl₃ auf 100 g Anisol + 20 g Bernsteinsäureanhydrid bildete sich die *Anisoylpropionsäure*, CH₃O·C₆H₄·CO·CH₂·CH₂·COOH, zu 50% der Theorie (vgl. BURCKER, Ann. Chim. Phys. [5] 26. 435); rhombische Tafeln aus verd. A.; F. 140—141°; l. in W., A., Essigester, etwas schwerer in Ä., Bzl.; zwl in Lg.; in konz. Mineralsäuren mit dunkelroter Farbe l. — Das Ag-Salz, C₁₁H₁₁O₄Ag, färbt sich am Licht rasch dunkel. — Die S. kondensiert sich mit Phenylhydrazin zum 3-Anisoyl-1-phenylpyridazin (I.); gelbliche, hexagonale Pyramiden aus A.; F. 103°; zll. in AA., Eg., Essigester; schwerer in Ä., Lg., Chlf.; unl. in W. — Durch Lösen von 10,4 g Anisoylpropionsäure u. 6,5 g Hydrazinsulfat in je 50 ccm Normalkali und zweistündiges Erwärmen der Mischung entstand analog zu 80% der Theorie das 3-Anisylpyridazin (II.); quadratische Blättchen; F. 147



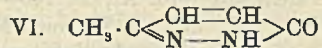
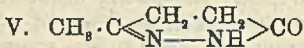
bis 148°; l. in sd. W., leichter in A., Aceton, Ä., Eg.; wl. in Bzl.; fast unl. in Lg. — Wird von Brom u. Eg. in 3-Bromanisylpyridazin (III.) umgewandelt; F. 263°; l. in Eg. und fixem Alkali, sonst swl. — Die Imidgruppe wird durch 1—2-stündiges Erwärmen der Verb. mit Jodalkylen in Na-Alkoholatlsgg. leicht alkyliert: 3-Bromanisyl-1-methylpyridazin, (CH₃O·C₆H₃Br)(CH₃)C₄H₂ON₂. Nadeln aus A.; F. 158°. — 3-Bromanisyl-1-äthylpyridazin, C₁₅H₁₃O₂N₂Br. F. 140°. — Durch 4-stündiges Kochen des Bromanisylpyridazons mit HJ + P entsteht 3-Oxyphenylpyridazin, HO·C₆H₄·C₄H₂ON₂. Bei 290° noch nicht schm. Krystalle; zwl., aufer in Eg. — Benzoylverb., C₁₇H₁₂O₂N₂. Rötliche Blättchen aus A.; F. 254°. — Durch Erwärmen mit 3 Teilen POCl₃ wird das Bromanisylpyridazin in 3-Bromanisyl-6-chlorpyridazin (IV.) über-



geführt; Nadeln aus A.; F. 191°; l. in konz. Salzsäure. — Durch Kochen mit Na-Alkoholaten ist das Cl-Atom leicht gegen Alkoxy austauschbar: 3-Bromanisyl-6-methoxypyridazin, CH₃O·C₆H₃Br·C₄H₂N₂·OCH₃. Nadelchen; F. 137°; schwache Base. — Pikrat, C₁₇H₁₁O₂N₂Br·C₆H₅O₂N₂. Sternförmig gruppierte Nadeln; F. 146°. — 3-Bromanisyl-6-äthoxypyridazin, C₁₅H₁₃O₂N₂Br. Stäbchen; F. 114°; das Pikrat schm. bei 154°. — Die Reduktion des 3-Bromanisyl-6-chlorpyridazins mit HJ + P vollzieht sich in der Art, daß zunächst das Cl durch J, dann das Methyl durch H ersetzt und schließl. J und Br gegen H ausgetauscht werden, so daß als Endprod. das schon von GABRIEL u. COLMAN beschriebene 3-p-Oxyphenylpyridazin, C₁₀H₈ON₂, vom F. 227°, entsteht. — Letzteres gab bei der Methylierung nur rotbraune, harzige Massen; das 3-Phenylpyridazin dagegen vereinigte sich mit CH₃J glatt zum Jodmethylat, C₆H₅·C₄H₂N₂, CH₃J; gelbe Nadeln aus Holzgeist + Ä.; F. 179°. — 3-Benzoyl-p-oxyphenylpyridazin, C₆H₅CO·O·C₆H₄·C₄H₂N₂. Nadeln aus A.; F. 179 bis 180°. — Fügt man zu einer eisgekühlten Lsg. von 2 g 3-p-Oxyphenylpyridazin in 8 ccm konz. Schwefelsäure die berechnete Menge K-Nitrat, giefst nach 15 Min. in W., übersättigt mit Ammoniak und kristallisiert den gelben Nd. wiederholt aus W.

um, so erhält man schliesslich ein einheitliches *3-Nitro-p-oxyphenylpyridazin*, $C_{10}H_4O_2N_2$; Nadeln; F. 205°; l. in SS. u. Alkalien; wl. in W.; leichter in A., Bzl., Essigester; unl. in Lg. — Wird von HJ + P zu *3-Amino-p-oxyphenylpyridazin*, $C_{10}H_6ON_2$, reduziert; Tafelchen; F. 176°; l. in SS., Alkalien, A.; wird von sd. W. zers.

3-Methylpyridazinon (V.; F. 94°) haben CURTIUS u. ROTHENBURG (J. pr. Chem. [2] 51. 508) durch Erhitzen von Lävulinsäurehydrazid, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, bereits erhalten; die Ausbeute wird jedoch fast quantitativ, wenn man Lävulinsäure und Hydrazinsulfat in der zur Bindung der Schwefelsäure nötigen Menge Alkalilauge l., zur Trockne eindampft, mit absol. A. extrahiert und den Rückstand der alkoh. Lsg. destilliert. Fügt man zu einer Lsg. von 37 g dieser Verb. in 100 ccm w. Eg. langsam 1 Mol.-Gew. Brom hinzu und erwärmt 15 Min., so erstarrt die erkaltete Lsg. innerhalb einiger Stunden zu einem Krystallbrei von *3-Methylpyridazon* (VI.). Rechtwinkelige Prismen aus W. + etwas SO_2 ; F. 143°; siedet, wenn es völlig



rein ist, unzers. bei ca. 288°; ll. in W., A., Alkalien, verd. SS.; etwas schwerer l. in Ä., Bzl.; im Gegensatz zum Methylpyridazinon in w. alkal. oder schwach sauren Lsgg. beständig; leicht alkylierbar. — *1,3-Dimethylpyridazon*, $C_6H_8ON_2$. Blättchen; F. 38—39°; Kp. ca. 224°; sl., aufer in Ä. und Lg.; nicht basisch. — *1-Äthyl-3-methylpyridazon*, $C_7H_{10}ON_2$. Flüssig; Kp. ca. 229—231°. — Durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit 3 Teilen $POCl_3$ wird das Methylpyridazon in *3-Methyl-6-chlorpyridazin*, $C_6H_4N_2Cl$, übergeführt. Nadeln aus Lg.; F. 59°; nicht unzers. destillierbar; ll., aufer in Lg.; giebt keine Salze; das Chloratom ist leicht durch Alkoxye ersetzbar. — *3-Methyl-6-methoxyppridazin*, $(CH_3)(CH_3O)C_4H_2N_2$; flüssig; Kp. 212—215°; bildet mit Pikrinsäure, Chromsäure, Sublimat, Platin- und Goldchlorid zll. Salze. — *3-Methyl-6-äthoxyppridazin*, $C_7H_{10}ON_2$. Kp. ca. 229—231°. — Durch 1— $\frac{1}{4}$ -ständiges Kochen der Chlorverb. mit HJ + P entstand *3-Methylpyridazin*, $CH_3 \cdot C_4H_3N_2$; flüssig; $Kp_{760.6}$ 214,5° (korr.); D_{20}^{26} 1,0486; mischbar mit W.; zll. in A., Ä., Bzl., Lg.; schwer flüchtig mit Wasserdampf; sehr hygroskopisch; liefert mit SS., sowie mit Au-, Pt-, Pd- und Hg-Chlorid gut krystallisierende Salze. — Pikrat, $C_6H_6N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Sternförmig an einander gelagerte Nadeln; F. 143—144°. — Durch $\frac{3}{4}$ -ständiges Erhitzen von 1 g Methylpyridazin u. 2 g Phtalsäureanhydrid in einer CO_2 -Atmosphäre

auf 210° erhält man *Methylpyridazinphthalon*, $C_6H_4 \begin{array}{l} \leftarrow \text{C} \text{---} \text{OH} \cdot C_4H_3N_2 \\ \leftarrow \text{CO} \end{array} \rightarrow$; dunkelgelbe

Nadeln aus Eg.; F. 278°. — Bei fünfständigem Erhitzen mit Benzaldehyd auf 130 bis 140° bildet sich das ölige *3-Cinnamethylpyridazin*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_4H_3N_2$. — Chlorhydrat. Nadeln. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{10}N_2)_2PtCl_4$. Krystallinisch; schm. unter Zers.; wl. — Pikrat, $C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. F. 199—213°. — Vers., das Methylpyridazin mittels $KMnO_4$ oder Salpetersäure und MnO_2 zur entsprechenden Carbonsäure zu oxydieren, scheiterten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3257—67. 26/10. [13/8.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

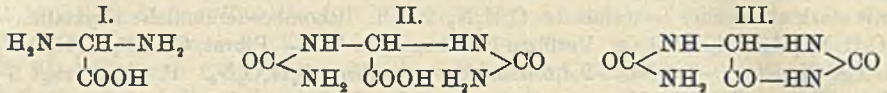
S. Gabriel, *Amidoderivate des Pyrimidins*. Das vom Vf. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3606) beschriebene *2,4,6-Trichlorpyrimidin*, $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{CCl} \text{---} \text{N} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{CCl} \cdot \text{CH} \text{---} \text{CCl} \end{array}$, reagiert

mit alkoh. Ammoniak in folgender Weise: 1. Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° entsteht ein Gemisch von 2,4,6- u. 4,2,6-Amidodichlorpyrimidin, welches durch Bzl. in seine Bestandteile zerlegt werden kann. 2. Beim Erhitzen von Trichlorpyrimidin mit alkoh. Ammoniak auf ca. 160° entsteht 2,4-Diamido-6-chlorpyrimidin. 3. Steigert man die Temperatur bis über 200°, so entsteht *2,4,6-Triamidopyrimidin*, $C_4H_7N_5$. Zur Darst. der letzteren Verb. erhitzt man 5 g Trichlorpyrimidin mit

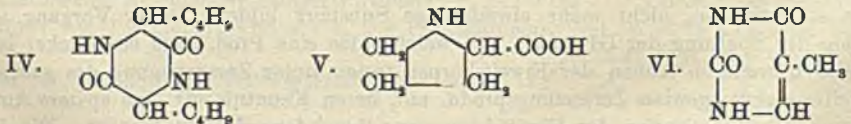
50 ccm fünffach normalen alkoh. Ammoniak oder 10 g Amidodichlorpyrimidin mit 60 ccm des nämlichen Ammoniak $1\frac{1}{2}$ Stde. auf 215° . Die Verb. krystallisiert aus A. in Prismen, die bei 242° sintern und bei $245\text{--}246^\circ$ schm.; sl. in kaltem W., mit stark alkalischer Reaktion. — $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5 \cdot 2\text{HCl}$. Rhomboederähnliche Krystalle. — $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Verfilzte Nadeln; zl. in W. — Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$. Lange Nadeln. — *5-Nitro-2,4,6-triamidopyrimidin*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_6$. B. Man trägt 5 g Triamidopyrimidin in 20 ccm entrötete, rauchende Salpetersäure ein, fügt 20 ccm Schwefelsäure hinzu u. erwärmt bis auf 50° ; darauf wird mit W. verd. Gelbliche Nadeln aus Eg.; schm. noch nicht bei 270° ; die Base löst sich in warmer, verd. Salzsäure; beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat aus; letzteres wird durch W. teilweise hydrolysiert. Durch Reduktion der Nitrobase mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht *2,4,5,6-Tetraamidopyrimidin*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6$. Prismen aus A. Sl. in W. mit alkalischer Rk. — $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6 \cdot 3\text{HCl}$. Oblonge Tafeln; ll. — Pikrat: swl. in heißem W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3362—66. 26/10. [8/10.] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Kossel, *Über den gegenwärtigen Stand der Eiweißchemie*. In diesem, vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 1. Juni d. J. gehaltenen Vortrag ist der Gedankengang ungefähre der folgende: Die Lebenserscheinungen in den tierischen und pflanzlichen Organen vollziehen sich nur in Gegenwart bestimmter Elemente und Atomgruppen, auf deren physikalischer oder chemischer Veränderung sie beruhen. Zu diesen Trägern der Lebenserscheinungen gehören ganz vorwiegend, wenn nicht ausschließlich, die Eiweißkörper; deshalb hat es die physiologische Chemie stets als ihre wichtigste Aufgabe betrachtet, das Wesen dieser Eiweißkörper aufzuklären und deren Eigenschaften und Rkk. womöglich in einer Strukturformel zusammenzufassen. Zur Erforschung der Konstitution des Eiweißmoleküls dienten bisher die hydrolytische Spaltung und der oxydative Abbau. Hierbei werden zunächst größere Atomkomplexe (Albumosen, Propeptone, Peptone), schließlic jedoch kleinere, sehr widerstandsfähige Bruchstücke erhalten. Bei gelinderer Einw. der Spaltungsmittel werden gewisse komplizierte Bestandteile tierischer Gewebe — HOPPE-SEYLER's „*Proteide*“ — in 2 Tle. zerlegt, in welchen der eine noch ein vollständiger Eiweißkörper ist, während der andere — die „*prothetische Gruppe*“ — eine organische oder anorganische, nicht mehr eiweißartige Substanz bildet. Dieser Vorgang ist analog der Spaltung der Glykoside, bei welcher das eine Prod. stets ein Zucker ist. — Durch weiteren Abbau der Eiweißkörper treten unter Zerspaltung des ganzen Eiweißmoleküls gewisse Zersetzungsprod. auf, deren Kenntnis für eine spätere Aufklärung der Konstitution der Eiweißkörper von besonderer Wichtigkeit ist. Die B. von *Harnstoff* bei der Spaltung der Eiweißkörper mit Baryt, sowie die B. von *Guanidin* bei der Spaltung mit SS. und der Oxydation brachten SCHÜTZENBERGER auf den Gedanken, daß dem Eiweißmolekül ein substituierter Harnstoff zugrunde liegt; diese Theorie erhielt durch LOSSEN eine sichere experimentelle Stütze, welcher aus den Oxydationsprod. von Eieralbumin mit KMnO_4 in Ggw. von Mg-Sulfat Guanidin isolierte. — Auch durch Hydrolyse des Eiweißes ohne gleichzeitige Oxydation kann Harnstoff gewonnen werden: Bei der Einw. von h. verd. Salzsäure auf Eiweißkörper erhielt DRECHSEL das „*Lysatin*“, welches von HEDIN als aus *Arginin* und *Lysin* bestehend erkannt wurde. Das Arginin, welches auch direkt aus Eiweißkörpern durch Spaltung mit SS. gewonnen werden kann, ist nach E. SCHULZE ein Guanidinderivat, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, und zwar das Anlagerungsprod. von Cynamid an *Ornithin*. Letzteres wurde von ELLINGER, welcher es mit Hilfe von Fäulnisbakterien in Tetramethyldiamin (*Putrescin*), $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$ und CO_2 zerlegte, als *1,4-Diaminoverliansäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, erkannt. — Das Lysin ist ein Homologes des Ornithins: eine *1,5-Diaminoverliansäure*, welche nach ELLINGER unter der Einw. von Fäulnisbak-

terien in CO_2 und *Cadaverin*, $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$, zerfällt. — Unter den Spaltungsprodd. des Caseins fand DRECHSEL die *Diaminoessigsäure* (I.) auf, welche durch ihre Beziehungen zur Allantoinensäure (II.) u. zum Allantoin (III.) interessant ist. —



Zur gleichen Gruppe von Spaltungsprodd. scheint auch das *Histidin*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, zu gehören, das KOSSEL aus dem Sturin, einem der einfachsten Eiweißkörper, und HEDIN aus dem Casein dargestellt hat, das aber ein fast regelmäßiges Spaltungsprodd. der Eiweißkörper zu sein scheint. — Bei der Hydrolyse des Eiweißes bildet sich ferner eine Reihe von *Aminosäuren*: Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure etc. Die das *Glykokoll*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, liefernde Atomgruppe findet sich in den Eiweißstoffen sehr häufig. Größere Bedeutung als das homologe *Alanin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, das WEYL unter den Spaltungsprodd. des Fibroins aus Seide auffand, besitzen dessen Derivate das *Serin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, das *Cystein*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{SH}) \cdot \text{COOH}$, und das *Cystin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{COOH}) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot (\text{HOOC})(\text{NH}_2) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$. Die beiden letzteren sind, neben *Thiomilchsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{COOH}$, *Äthylmerkaptan*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$, und vielleicht nach einigen weiteren Verbb. diejenigen Formen, in welchen man den Schwefel aus dem Eiweiß herauspalten kann. Die Muttersubstanz des Cysteins dürfte nach BAUMANN eine geschwefelte Asparaginsäure sein; nach dem Verfüttern von Brombenzol wird das Cystein in Form von *Bromphenylmerkaptursäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)(\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \cdot \text{COOH}$, aus dem Tierkörper ausgeschieden. — Aus pflanzlichen Eiweißkörpern schied SCHULZE das aktive *Phenylalanin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, ab; wichtiger als diese S. ist jedoch deren 1848 von LIEBIG entdecktes p-Oxyderivat, das *Tyrosin*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. — Unter den Homologen des Alanins ist das *Leucin*, die linksdrehende α -Aminoisobutyllessigsäure, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, das charakteristischste, welches sich neben dem *Leucinimid*, einem Diisobutyldiacipiperazin (IV.), bei der Spaltung von Eiweißkörpern mit Ätzbaryt bildet. — Beim Abbau des Caseins hat E. FISCHER vor kurzem die *Pyrrolidin- α -carbonsäure* (V.) aufgefunden. — Von den



Aminoderivaten der aliphatischen Dicarbonsäuren sind die *Asparaginsäure*, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, deren Monamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, das *Asparagin*, und die *Glutaminsäure*, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, häufig aus pflanzlichen Eiweißkörpern gewonnen worden. Aus tierischen Eiweißstoffen erhält man die Glutaminsäure glatt bei Anwendung von Salzsäure, jedoch mit nur geringer Ausbeute beim Gebrauch von Schwefelsäure, während bei der Zers. von Pflanzeiweiß die Wahl der S. ohne belang ist. — Das Vork. von *Kohlehydraten* in Gestalt von prosthetischen Gruppen wurde bei Eiweißkörpern schon häufiger beobachtet; das Kohlehydrate, speziell Pentosen, jedoch auch im Molekül der Albumosen finden, geht aus einer zuerst von UDRANSKY gemachten Beobachtung hervor, welcher zeigte, daß bei der Destillation gewisser Eiweißkörper mit Schwefelsäure *Furfurol* entsteht. Auf eine B. von Furfurol sind auch die charakteristischen Farbenrk. zurückzuführen, welche viele Eiweißkörper mit α -Naphtol und Schwefelsäure geben. — Die Gruppe im Eiweißmolekül, welche die Farbenrk. mit Glyoxylsäure und Schwefelsäure hervorruft, ist noch unbekannt; Furfurol giebt diese Rk. nicht.

Die Einw. von Enzymen, Oxydationsmitteln oder schw. Alkalien auf Eiweiß-

körper erzeugt im wesentlichen Prodd., welche mit den bereits erwähnten teils übereinstimmen, teils aus ihnen durch weitere Zers. hervorgegangen sind, z. B. die *freien Fettsäuren* aus den Aminosäuren, die *p-Oxybenzoesäure* aus Tyrosin, die *Benzoësäure* aus Phenylalanin etc. — Die *Biuretrk.* tritt nur bei den nächsten Spaltungsprodd. der Eiweißkörper auf; bei tiefer greifender Hydrolyse erhält man ausschliesslich „*abiurete*“ Substanzen. — Brom reagiert bei Ggw. von W. auf Eiweißkörper unter B. einer *Tribromaminobenzoësäure*; es dürfte demnach, neben den Phenylgruppen des Tyrosins u. Phenylalanins, im Eiweiß auch eine Aminophenylgruppe vorkommen. Letztere könnte bei der B. von *Indolderivaten* aus Eiweißkörpern mitwirken, welche unter dem Einfluss vom schm. Kali oder gewisser Mikroorganismen eintritt. — Vielleicht ist die Aminophenylgruppe ganz oder wenigstens teilweise in demjenigen Körper zu suchen, welcher bei der Einw. des Trypsins als farbstoffbildende Gruppe abgespalten wird. Chlor färbt, wie bekannt, künstlich verdaute Eiweißlsgg. rot; dies ist nach TIEDEMANN u. GMELIN auf die Anwesenheit von *Tryptophan (Protävchromogen)* zurückzuführen, welches nach NENCKI beim Verschmelzen mit Kali Pyrrol, Skatol und Indol liefert. Wahrscheinlich steht dieses Tryptophan auch zu den huminartigen Substanzen (*Melanoidine* und *Melanoidinsäuren*) in Beziehung, welche sich bei der Zers. von Eiweißkörpern mit SS. bilden.

Im II. Teil seines Vortrags beschäftigt sich KOSSEL mit den komplizierter zusammengesetzten, die Biuretrk. gebenden Spaltstücken des Eiweißmoleküls. Der Redner legte zunächst die besonderen Schwierigkeiten dar, gewisse Eiweißstoffe als chemische Individuen zu charakterisieren, bezw. in reiner Form abzuschneiden. Das Eiweiß besitzt wie keine andere Substanz die Fähigkeit, einem Schwamme gleich, andere Stoffe in sich aufzunehmen; es verhält sich außerdem wie ein Kolloid und besitzt gleichzeitig basische und saure Eigenschaften. Die meisten der aus tierischen Geweben isolierten Eiweißstoffe dürften demnach komplizierte Verbindungen mehrerer einfacherer Eiweißkörper miteinander sein. — Unter den biuretgebenden Substanzen unterscheidet man *primäre* und *sekundäre Albumosen* und weiterhin die *Peptone*; die Zus. aller dieser Verbb. ist eine sehr komplizierte und bedarf noch der Aufklärung; ebenso verhält es sich mit dem *Hemialbumin* u. *Hemiprotein* SCHÜTZENBERGER's, der *Heteroalbumose* u. *Protalbumose* PICK's, sowie allen anderen, größeren Komplexen, die man bisher beim Abbau des Eiweißes beobachtet hat. Vielleicht erweisen sich die einfacher gebauten, stark basischen Eiweißstoffe, die *Protamine*, welche bei der Reifung der Spermatozoen von Fischen auftreten, der chemischen Unters. besser zugänglich. Die einfachsten Vertreter dieser Klasse, *Salmin* und *Chupein*, zerfallen bei der Hydrolyse in 84,3, bezw. 82,2% Arginin, ferner in eine Aminovaleriansäure und wenige Prozente einer N-haltigen, O-reichen Substanz. Die bei der Zers. der Protamine auftretenden *Protone* sind keine Kolloide mehr; sie lassen sich leicht aussalzen, zeigen schwächere basische Eigenschaften als die Protamine und geben wie diese die Biuretrk.

Für die Systematik der Eiweißstoffe kann man diese Protamine und Protone oder noch besser das Arginin als Ausgangspunkt nehmen; letzteres entsteht bei der Zers. der verschiedenen Eiweißkörper in sehr wechselnden Mengen (84,3% aus Salmin, 1,82% aus Zein). In ähnlicher Weise variieren die Quantitäten der verschiedenen Aminosäuren, des Ammoniaks, des Harnstoffs etc., welche aus Eiweißstoffen abspaltbar sind. — Diese Unterschiede in den Mengenverhältnissen der verschiedenen Gruppen, welche beim Aufbau der Eiweißkörper beteiligt sind, erklären die große Mannigfaltigkeit der aus ihnen zusammengesetzten Eiweißkörper. Berücksichtigt man ferner, daß auch Unterschiede in der räumlichen Anordnung dieser Atomgruppen vorhanden sein können, so erscheint es nicht mehr berechtigt, „das Eiweiß“ als eine bestimmte, unveränderliche Größe aufzufassen. — Der Wert der einzelnen Eiweißkörper für den Organismus wird einerseits durch deren Konstitution,

andererseits aber auch durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Moleküls als solchem bestimmt. Hier kommt z. B. in Betracht, daß manche Eiweißkörper basische (Protamine, Histone, Globuline), andere wiederum (Albumosen, Peptone) saure, bezw. gleichzeitig saure u. basische Eigenschaften besitzen; ferner scheint es von Wichtigkeit zu sein, daß die Eiweißkörper mit einigen anorganischen Elementen (Eisen, Jod) und auch organischen Stoffen nicht ionisierte Verbb. eingehen, und schließlich sei darauf hingewiesen, daß synthetische Vorgänge, speziell solche enzymatischer Natur, im Organismus durch die Ggw. von Eiweißkörpern erleichtert, bezw. überhaupt erst ermöglicht zu werden scheinen. — Viele Eiweißstoffe sind im Organismus in sehr labiler Form enthalten und verändern sich leicht durch „Gerinnung“, bezw. „Koagulation“; der chemische Mechanismus dieses in einer B. unl. Prodd. bestehenden Vorgangs ist noch nicht aufgeklärt.

Die Festigkeit der Bindung zwischen dem Eiweißkörper und der eingangs definierten „prothetischen Gruppe“ ist eine sehr verschiedene. Die *Lecithineiweißverbindungen* im Eidotter und gewissen Pflanzensamen werden schon durch sd. A. zerlegt, in anderen Fällen sind sehr energische Eingriffe zur Lsg. dieser Bindung erforderlich. Vereinzelt ist es auch bereits gelungen, die beiden Spaltstücke wieder zu dem ursprünglichen Proteid zu vereinigen. Als prothetische Gruppe können anorganische SS., speziell Phosphorsäure, aber auch kompliziertere organ. Gruppen fungieren; von letzteren haben in letzter Zeit besonders die Kohlehydrate u. deren Aminoderivate Bedeutung erlangt. Verbb. von Eiweißkörpern mit Zuckern, *Glykoproteide*, liegen z. B. in den *Mucinen* aus dem tierischen Schleim vor. Dieselben liefern bei der Spaltung nicht direkt Glykosen, sondern zunächst deren Aminoderivate (Glucosamin, Galaktosamin), bezw. Verbb. der letzteren mit komplizierten organischen Substanzen (Ätherschwefelsäuren, Glucuronsäure etc.). Auch amidierte Hexbiosen sind bei derartigen Spaltungen schon erhalten worden. In den *Nukleinstoffen* sind verschiedenartige Kohlehydrate (Hexosen u. Pentosen) mit Hilfe der Phosphorsäure an das Eiweiß angefügt. Die übrigen, bisher in den Nukleinsäuren aufgefundenen Gruppen gehören im wesentlichen der *Pyrimidinreihe* an. Letztere hat neuerdings, nachdem es KOSSEL gelungen war, Pyrimidinderivate selbst im Zellkern, also an der Stätte, an welcher die synthetischen Prozesse der Wachstumserscheinungen beginnen, nachzuweisen, ein großes Interesse gewonnen; die physiologische Rolle des Pyrimidinkerns erscheint in dieser Hinsicht wichtiger als die des Benzolkerns. Aus dem Hefennukleïn wurde von ASCOLI ein Dioxypyrimidin (*Uracil?*), aus der Nukleinsäure der Thymusdrüse von KOSSEL und NEUMANN das *Thymin* (VI.) abgetrennt, welches von E. FISCHER u. ROEDER (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1901. 286; C. 1901. I. 887) vor kurzem synthetisiert worden ist. Unter den Spaltungsprodd. der Nukleinsäuren wurden *Adenin*, *Hypoxanthin*, *Guanin* und *Xanthin* nachgewiesen. Die nach der Abtrennung dieser Purinderivate hinterbleibende *Thyminsäure* (*Paramukleinsäure*) enthält noch den Atomkomplex des Thymins. — Bei der Spaltung der *Guanylsäure* beobachtete BANG das Auftreten von 4 Mol. Guanin, 3 Mol. einer Pentose, 3 Mol. *Glycerin* und 4 Mol. Phosphorsäure. — Vor kurzem ist es ASCOLI gelungen, in der Hefe neben der Nukleinsäure *Metaphosphorsäure* aufzufinden.

In den Schlußworten seines Vortrags, welcher ein fesselndes Bild der so zahlreichen u. eigenartig schwierigen Aufgaben der Eiweißchemie entrollte, weist KOSSEL darauf hin, daß es nunmehr, nachdem die Eiweißkörper als eine Gruppe sehr verschiedenartiger Verbb. erkannt sind, darauf ankomme, ein System zu finden, welches, von den einfachsten Gliedern zu den kompliziertesten fortschreitend, uns auch das innerste Wesen dieser bisher so rätselhaften Substanzen enthüllen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3215—45. 26/10. [1/6.*] Heidelberg.)

STELZNER.

Analytische Chemie.

Karl Dieterich, *Eine neue Form von Reagenspapier*. Vf. hat ein Reagenspapier hergestellt, auf welchem in Streifen nebeneinander roter u. blauer Lackmusfarbstoff durch eine Isolierschicht von Ceresin, Paraffin u. a. getrennt aufgetragen sind. Dieses „Duplitest“ bezeichnete und durch DRP. 123666 geschützte Papier gestattet, sofort zwei Rkk. anzustellen, u. ist durch die chemische Fabrik Helfenberg A. G., vormals EUGEN DIETERICH, zu beziehen. (Z. f. angew. Ch. 14. 1091. 22/10. Helfenberg.) Woy.

H. Pellet. *Die offiziellen Methoden der Düngeranalysen*. Vf. bespricht die offiziellen Methoden, wie sie von SIDERSKY nach Beschlüssen des 2. internationalen Kongresses für angewandte Chemie zusammengestellt sind, und bringt Wünsche betreffs Abänderungen und Ergänzungen vor zur Beachtung für den 5. Kongress in Berlin. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 372—78. 15/10.) Woy.

Cyril G. Hopkins, *Methoden der Titerstellung von Säurelösungen*. Die Arbeit enthält eine vergleichende Unters. über die Genauigkeit einiger zur Darst. von Normalsäuren angewandten Methoden. Letztere lassen sich in drei Gruppen teilen: 1. in direkte Methoden, welche nur eine Wägung erfordern, 2. in indirekte, welche eine Wägung und eine Titration, und 3. in doppelt indirekte, welche eine Wägung u. zwei Titrations erfordern. Von Methoden der ersten Gruppe wurden untersucht die Einstellung von Salzsäure durch Fällung mit AgNO_3 u. von Schwefelsäure durch Wägen als Ammoniumsulfat; von solchen der zweiten Gruppe die Titerstellung mit metallischem Natrium und mit Borax; von denen der dritten Gruppe die von HART und CROASDALE eingeführte und von KOHN (J. Soc. Chem. Ind. 19. 962; C. 1901. I. 133) kürzlich wiederentdeckte, auf der Elektrolyse von Kupfersulfat beruhende Methode, und die Titerstellung von Oxalsäure mit metallischem Eisen und Kaliumpermanganat. Die Verss. zeigten, daß die beiden direkten Methoden die genauesten Resultate geben u. vor den übrigen den Vorzug verdienen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 727—40. 25/10. [23/7.] University of Illinois.) FAHRENHORST.

U. Antony, *Bestimmung des Schwefels und des Phosphors in Eisenhüttenprodukten*. Zur gleichzeitigen schnellen Bestimmung von S und P in Eisen empfiehlt Vf. unter Verwendung des bereits früher (vgl. Vf. und LUCCHESI, Gaz. chim. ital. 29. I. 181; C. 99. II. 458) angegebenen Oxydationsgemisches, bestehend aus 4 Teilen Mangandioxyd, 1 Tl. Kaliumpermanganat und 2 Tln. trockenem Natriumcarbonat, folgendermaßen zu verfahren: Eine innige Mischung von 5 g der höchst fein verteilten Probe mit 40 g des Oxydationsgemisches erhitzt man im Platintiegel, bedeckt noch mit einer Schicht des Oxydationsgemisches, allmählich, zuletzt über dem Gebläse, bis zur Rotglut unter häufigem Umrühren mit einem dicken Platindraht, extrahiert die erkaltete M. mit sd. W., engt das mit HNO_3 angesäuerte Filtrat auf etwa 30 ccm ein, fügt ein wenig FeCl_3 , NH_4Cl und NH_3 hinzu, erhitzt und filtriert, worauf man im Filtrat den Schwefel als Sulfat mittels BaCl_2 bestimmt. Der in HCl gel. Nd. (enthaltend event. Si, den P und event. As) wird zur Trockene eingedampft, bei 120—130° getrocknet, in verd. HCl gel., mit H_2S behandelt, von dem event. gefällten As abfiltriert, aufgeköcht, zur Entfernung des H_2S , und der Phosphor in gewöhnlicher Weise darin bestimmt. Auch Cr, Wo etc., die sich häufig im Stahl finden, lassen sich gleichzeitig bei diesem Verf. ermitteln. (Gaz. chim. ital. 31. II. 274—77. 19/10. [29/6.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

L. W. Winkler, *Bestimmung des Chlors in natürlichen Wässern*. Beträgt bei

der zur Bestimmung des Chlors in W. meist benutzten MOHR'schen Methode der Chlorgehalt nicht wenigstens 25 mg pro Liter, so findet man bedeutend mehr Chlor, als in Wirklichkeit vorhanden ist, da eine gewisse Menge Silbernitratlsg. erforderlich ist, um so viel Silberchromat zu bilden, daß dasselbe sich als Nd. ausscheidet und die Fl. rötlich färbt. Zur Steigerung der Genauigkeit des Verf. zieht Vf. die zur Erreichung der Endrk. verbrauchte Menge Silbernitrat in Rechnung. Der fragliche Korrektionswert hängt von der Chlormenge, von der Menge des Kaliumchromats, sowie auch von der Konzentration der zum Titrieren verwendeten Silbernitratlsg. ab, ist demnach nur auf empirischem Wege zu ermitteln. Vf. titriert 100 ccm Lsg. unter Benutzung von 1 ccm einer 1%igen Kaliumchromatlsg. als Indikator u. einer Silberlsg., von der 1 ccm = 1 mg Chlor entspricht, welches also 4,795 g AgNO_3 im Liter enthält. Zur Erleichterung der Umschlagserkennung titriert man in einer gleichen Flasche, wie die Probe, 90 ccm im Malskolben gemessen mit 100 ccm W. bis zur deutlich rötlichen Färbung, setzt dann den Rest des W. zu und vergleicht die Färbung der eigentlichen Probe gegen diese Flüssigkeit. Vf. giebt folgende Korrektionsstabelle:

Verbrauchte Lsg. Kubikzentimeter	Korrektion Kubikzentimeter	Verbrauchte Lsg. Kubikzentimeter	Korrektion Kubikzentimeter
0,2	-0,20	2,0	-0,44
0,3	-0,25	3,0	-0,46
0,4	-0,30	4,0	-0,48
0,5	-0,33	5,0	-0,50
0,6	-0,36	6,0	-0,52
0,7	-0,38	7,0	-0,54
0,8	-0,39	8,0	-0,56
0,9	-0,40	9,0	-0,58
1,0	-0,41	10,0	-0,60

Z. anal. Ch. 40. 596—600. Oktober. [Mai.] Budapest. Univ.-Lab. von Prof. (C. v. THAN.) Woy.

L. Vanino und C. Griebel, *Über die Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Schwefelarsen*. Es ist bisher noch fraglich, ob das aus einem Sulfidgemisch von As, Sb und Sn durch Ammoncarbonat herausgelöste Arsensulfid auf Säurezusatz vollständig wieder ausfällt, oder hierzu Zuführung von H_2S nötig ist. Vff. stellten fest, daß bei Ggw. von viel W. und in verschlossener Flasche die Fällung des Arsens ohne H_2S -Zufuhr vollständig ist, nicht aber bei Ggw. von wenig W. oder in einem offenen Gefäß, da in diesem Fall H_2S entweicht.

Behandelt man zur Trennung des As von Sb u. Sn die Sulfide mit konz. HCl, so ist ein stärkeres Erwärmen unstatthaft, da sich sonst, wie PILOTY und STOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1649; C. 97. II. 387) nachgewiesen haben, Schwefelarsen verflüchtigt. Hierauf wird in den gebräuchlichen Lehrbüchern der analytischen Chemie wenig Rücksicht genommen. (Z. anal. Ch. 40. 589—91. Oktober.) Woy.

John T. Norton jr., *Die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Metallsalzlösungen bei hohen Temperaturen und Drucken*. (Z. anorg. Ch. 28. 223—32. — C. 1901. II. 834.) BÖTTGER.

F. H. van Leent, *Über die Abscheidung und Bestimmung von kleinen Mengen Kalium in Salzgemischen*. Vor kurzem hat BILMANN (Z. anal. Ch. 39. 284; C. 1900. II. 496) auf die Empfindlichkeit der von DE KONINCK angegebenen Fällung des Kaliums durch Kobaltnitrit hingewiesen. Nach GILBERT (Inaugural-Dissertation) ist die Fällung des Kaliums eine vollständige, wenn auch der Nd. nicht konstant

zusammengesetzt, daher zur Wägung direkt nicht verwendbar ist. Vf. benutzt als Reagens eine Lsg. von 9,58 g krystallinischem Kobaltchlorür und 25 ccm Eg. zu 500 ccm und eine Lsg. von 90 g Natriumnitrit: 500 ccm, welche Lsgg. getrennt aufgehoben und vor dem Gebrauch zu gleichen Teilen gemischt werden. Die Kaliabscheidung nach DE KONINCK empfiehlt sich namentlich, wenn zusammengesetzte Salzmischungen zu analysieren sind und die Menge des Kaliums im Verhältnis zum Natriumchlorid so gering ist, daß eine direkte Anwendung der Platin- oder Überchlorsäuremethode nicht möglich ist.

Vf. läßt zur Fällung des Kaliums 6—7 Stunden bei 40—50°, dann die Nacht über kalt stehen, filtriert, wäscht erst mit etwas Reagens, dann mit 80%ig. A. aus. Zur weiteren Bestimmung des Kaliums als Perchlorat, welche Methode Vf. vorzieht, trocknet Vf. das Filter, bringt den Nd. in eine Porzellanschale, verascht das Filter, laugt es aus, zersetzt Nd. und Filtrat durch 5 ccm 26%ige Salzsäure, bringt zur Trockne, setzt W. u. 5—10 ccm 18%ige Überchlorsäure zu, dampft ab, bis die blaue Farbe des Kobaltchlorürs in die schön rote des Perchlorats übergegangen ist, verreibt die Perchlorate nach WENSE (Z. f. angew. Ch. 1891. 691 und 1892. 233; C. 92. I. 239 und 963) mit 10 ccm 96%igem A., dem 2% Überchlorsäure zugesetzt sind, filtriert, wiederholt die Operation erst mit Überchlorsäurealkohol, zuletzt auf dem Filter mit einer Mischung von gleichem Volumen 96%igem A. u. Ä. bis zum Verschwinden der sauren Rk. u. trocknet bei 120—130°. Zur Anwendung der Platinchloridmethode verascht Vf. Nd. mit Filter in einem Platintiegel, wäscht mit W., dem zur Vermeidung des Trübelaufens etwa 0,1 g NaCl zugesetzt wird, aus, dampft die Kaliumnitritlsg. zweimal mit 6 ccm HCl ab und fällt mit 10 ccm Platinchlorid, 1 g Pt enthaltend. Seewasser aus Scheveningen mit 16,522 g Chlor im Liter enthielt 0,3974 g K_2O . (Z. anal. Ch. 40. 569—73. Oktober. [Februar.] Amsterdam.) Woy.

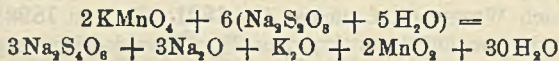
C. Reichard, *Über den Nachweis der Chromsäure durch Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Vanadinsäure*. Eine der schärfsten Rkk. zum Nachweise der Chromsäure und ihrer Salze besteht in der Einw. von H_2O_2 in saurer Lsg. Durch B. von Überchromsäure Cr_2O_7 tritt eine Blaufärbung auf, welche in Ä. übergeht, sich an der Luft aber allmählich entfärbt. Vanadinsäure stört nach WERTHER (J. pr. Chem. 83. 195) die Rk., Vf. bestätigt diese Angabe. Noch bei einem Verhältnis von 10 Teilen Kaliumdichromat zu 1 Teil vanadinsaurem Ammoniak ist die Einw. der Vanadinsäure deutlich wahrnehmbar, sowohl arsensaures als phosphorsaures Natrium heben den Einfluß der Vanadinsäure auf Überchromsäure auf. Andere Salze, von denen das Nitrit und Nitrat des Natriums, das überschwefelsaure Ammoniak, das jodsäure Kalium und das Urannitrat näher geprüft wurden, üben keinen bemerkenswerten Einfluß auf das Verhalten der Vanadinsäure gegenüber Überchromsäure aus. Durch die Anwesenheit von SS., welche der Vanadinsäure in gewisser Beziehung nahe stehen (Molybdän- und Wolframsäure), wird in ähnlicher Weise die Überchromsäurereaktion beeinträchtigt. (Z. anal. Ch. 40. 577—86. Oktober.) Woy.

A. Coppadoro, *Einfluß der Abscheidung von Schwefel auf die Fällung von Eisensalzen*. Der Schwefelniederschlag, welchen man beim Durchleiten von H_2S durch eine angesäuerte Ferrisalzlsg. erhält, enthält immer, auch nach sorgfältigstem Auswaschen, kleine Mengen von Eisenverb. Man kann diese letzteren dadurch gewinnen, daß man den getrockneten Schwefelniederschlag mit CS_2 behandelt. Die Menge des niedergerissenen Eisens ist proportional der Menge des angewendeten Ferrisalzes u. der Menge des abgeschiedenen Schwefels. Die Menge des niedergerissenen Eisens wird nicht beeinflusst durch die Menge der angewendeten S. und durch die Dauer der Rk. — In Ferrosalzlsg. wird bekanntlich durch H_2S kein Nd. erzeugt. Wird aber durch andere Mittel, z. B. Hyposulfit u. S., in einer Ferrosalzlsg. ein Schwefel-

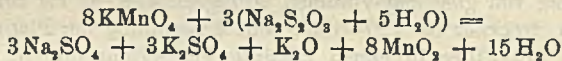
niederschlag erzeugt, so ist auch dieser eisenhaltig. Eine Erklärung dieser Erscheinungen kann vielleicht durch die Beobachtungen GRAHAM's über die Fällung zweier Kolloide, die mit einander vermischt werden, gefunden werden. (Gaz. chim. ital. 31. II. 217—21. [6/7.] Padua. Univ.-Inst. di Chim. Gen.) FROMM.

M. E. Pozzi-Escot, *Bestimmung des Eisens in Brenneremaischen*. Eine saure Maische hatte beim Passieren verschiedener App. offenbar Eisen aufgenommen. Die direkte Bestimmung durch Ausscheidung des Eisens als Schwefeleisen ergab 0,523% Fe₂O₃ im Liter. Nach Zerstörung der organischen Substanz wurden jedoch 0,70% Fe₂O₃ gefunden, so daß die Fortschaffung der organischen Substanz zur Erreichung richtiger Resultate durchaus nötig ist. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 365—66. 15/10. [14/9.] Lab. von JACQUEMIN in Malzeville.) Woy.

A. Ålander, *Ein Beitrag zur Bestimmung von Kaliumpermanganat mittels Natriumhyposulfits*. Vf. weist nach, daß die Umsetzung von KMnO₄ und Natriumhyposulfit nicht nach der Tetrathionatformel:



sondern nach der Sulfatformel:



erfolgt, wenn auch eine Nebenrk. nach der Tetrathionatformel stattfindet. (Z. anal. Ch. 40. 574—77. Oktober.) Woy.

Edward F. Kern, *Die quantitative Trennung und Bestimmung des Urans*. Vf. hat unter sorgfältiger Berücksichtigung der vorliegenden Litteratur eine ausführliche vergleichende Unters. über die Trennungs- und Bestimmungsmethoden des Urans angestellt, um die günstigsten Bedingungen für eine schnelle technische Bestimmung dieses Elements aufzufinden. Er faßt die Resultate folgendermaßen zusammen:

1. Bei der Trennung des Urans von den Metallen der 5. und 6. Gruppe soll die Lsg. nicht mehr als 1 Tl. konz. HCl oder HNO₃ in 50 Tln. enthalten.

2. Die Trennung von Eisen gelingt gut bei Anwendung einer konz. überschüssigen Lsg. von Na₂CO₃ u. viertelstündiges Kochen nach der Fällung, oder aber durch Ä., welcher FeCl₃ in verd. HCl-Lsg. völlig extrahiert, nicht aber Uranylchlorid. Die zur Lsg. gebrauchte HCl soll D. 1,1 haben, zur völligen Trennung sind drei Ätherextraktionen nötig.

3. Die beste Trennung des Urans von Alkalien und alkal. Erden ist die durch Elektrolyse. Man fügt zur ca. 0,10—0,15 g U₃O₈ enthaltenden Lsg. 1—2 g Na-Acetat und 1—2 ccm 50% ig. Essigsäure, verd. auf 125—200 ccm und elektrolysiert bei ca. 65° mit einem Strom von 0,6—0,7 Ampère und 6—8 Volt. Die Trennung von den Alkalien kann auch durch dreimalige Fällung des Urans mit NH₃ in h. Lsg. bei Ggw. von NH₄Cl oder durch Anwendung von Ammoniumphosphat bei Ggw. von Ammoniumacetat in h. Lsg. und unter viertelstündigem Kochen ausgeführt werden.

4. Das durch NH₃ in Ggw. von NH₄-Salzen gefällte schleimige Ammoniumuranat wird durch 20-minütiges Kochen krystallinisch und läßt sich dann gut filtrieren. Bei der Veraschung ist die Eliminierung des Filters nicht notwendig. Die zur Kontrolle empfohlene Reduktion des beim Glühen erhaltenen U₃O₈ zu UO₂ erwies sich als ganz unzuverlässig.

5. Die Fällung des Urans als Phosphat gelingt leicht bei Anwendung von Ammoniumphosphat in Ggw. von Ammoniumacetat, das gefällte UO₂NH₄PO₄ wird durch Kochen krystallinisch. Das Glühen der Verb. soll im Porzellantiegel bei niedriger Rotglut geschehen, da sonst leicht Reduktion des (UO₂)₃P₂O₇ eintritt. Ist

dies der Fall, kann man die M. durch Befeuchten mit HNO_3 u. vorsichtiges Glühen wieder oxydieren.

6. Die schnellste Bestimmung des Urans gelingt durch Reduktion einer Sulfatlösung mit metallischem Zink und Titrieren mit KMnO_4 in CO_2 -Atmosphäre. Die Methode giebt genaue Resultate. Reduziert man salzsaure Lsgg., so geht die Rk. weiter als UCl_4 , zuweilen sogar bis UCl_3 . Stannochlorid giebt ganz unzuverlässige Resultate. Die Reduktion in salzsaurer Lsg. kann daher zur Bestimmung des Urans nicht angewandt werden.

Vf. wendet zum Schlufs seine Resultate auf die Analyse von Uranpecherz an. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 685—726. 25/10. [Mai.] Columbia University. Havemeyer Hall. Quantitative Laboratory.)
FAHRENHORST.

Edmund H. Miller u. Robert W. Page, *Die quantitative Bestimmung des Kadmiums*. Die Vf. verglichen die elektrolytische (Cyanid-), die Karbonat- und die Phosphatmethode. Die elektrolytische Methode führt zu sehr genauen Resultaten, wenn ein Überschufs von Cyanid u. die Ggw. anderer Salze vermieden werden. Die Carbonatmethode ist mühsam und wenig genau. Das von AUSTIN (Z. anorg. Chem. **22**. 235; C. **99**. II. 791) angegebene Verf. ist nicht zufriedenstellend. Dagegen ist die Fällung als Kadmiumammoniumphosphat sehr genau, wenn in neutraler Lsg. mit einem grossen Überschufs von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in der Kälte gefällt und über Nacht stehen gelassen wird. Durch Fälln in siedender Lsg. oder durch Kochen der Fl, mit dem Nd. findet eine Änderung der Zus. in dem Sinne statt, dafs der Nd. weniger NH_3 , H_2O und P_2O_5 mehr CdO enthält. Die Resultate sind dann zu niedrig. — Durch die Anwendung von Asbestfiltern werden Fehler begangen, die von der Löslichkeit des Asbests in Ammoniumphosphat u. Salpetersäure herrühren. Kadmiumammoniumphosphat enthält $1\text{H}_2\text{O}$ und kann unzersetzt bei $100\text{--}103^\circ$ getrocknet werden. (Z. anorg. Ch. **28**. 233—41. 24/10. [Juni.] Columbia. University. Lab. für quantitative Analyse.)
BÖTTGER.

Casimir Strzyzowski, *Einiges über Harnindikan*. Zur Kritik der qualitativen Bestimmungsmethoden dieses Körpers, nebst einem Nachweise desselben. Vf. giebt eine kurze Übersicht über die zum Nachweis von Indikan vorgeschlagenen Methoden. Die Methode von AMANN (C. **98**. I. 152) ist durchaus unbrauchbar und vermag überhaupt keine Vorstellung über den Indikangehalt zu geben. Die Angabe AMANN's, Persulfate fällen Eiweifs nicht, ist irrig. Vf. hat (Schweiz. Wechschr. Pharm. **36**. 545; C. **99**. I. 151) auf die leichte Fällbarkeit durch Persulfate eine Methode des Eiweifs nachweises gegründet. Die Methode von GRAZIANI (MALY's Tierchemie **28**. 276) ist recht brauchbar. Man läfst 2—3 ccm einer Mischung von 2 Tropfen offizineller Fe_2Cl_6 -Lsg. in 50 ccm konz. H_2SO_4 zu 5—10 ccm Harn vorsichtig an der Wand eines Reagensrohres herabfliessen. Sind blofs Spuren Indikan vorhanden, so kommt an der Berührungsstelle beider Fl. ein kirschroter, bei gröfserem Indikangehalte dagegen ein violetter, resp. blauer Ring zum Vorschein. Trotz augenscheinlicher Veränderung des GRAZIANI'schen Reagens verliert es selbst nach mehreren Tagen nicht an Empfindlichkeit.

Vf. hat folgendes Verf. ausgearbeitet. Von Harn mit gröfserer D. als 1,015 werden 20 ccm durch 10 ccm einer 10%igen neutralen Bleizuckerlsg. konst ebensoviele durch 5 ccm geklärt, in letzterem Fall auf 30 ccm aufgefüllt, filtriert, 15 ccm des klaren Filtrats zuerst mit einem Tropfen einer 1%igen KClO_3 -Lsg., sodann mit 5 ccm Chlf. und schliesslich mit 15 ccm reiner rauchender HCl , D. 1,19, versetzt u. kräftig geschüttelt. In 10—15 Min. ist die Maximalfärbung erreicht. Ist das Chlf. deutlich blau gefärbt, so kann, um eine event. noch unoxydiert zurückgebliebene Indoxylmenge in Indigo überzuführen, ein zweiter, resp. dritter Tropfen von der KClO_3 -

Lsg. noch hinzugesetzt werden, worauf die Fl. sofort zu schütteln ist. In der Regel genügt aber schon ein Tropfen, ohne daß in den 10 ccm Harn selbst in kleinster Menge vorkommende Indoxyl über Indigotin hinaus oxydiert wird.

Aus der Intensität der Färbung der auf diese Weise erzielten Chloroformindigo-lsg. läßt sich unter Zugrundelegung einer 24-stündigen Harnmenge, und wenn man dazu den Stoffwechsel und die Ernährungsweise des Patienten in Erwägung zieht, ziemlich genau entscheiden, ob man es mit normaler oder anormaler Indikanausscheidung zu thun hat. Die Rosafärbung der über dem Chlf. stehenden wss. Schicht rührt nicht von Skatoloxyd, sondern nach ROSIN (VIRCHOW's Arch. 123. 519) von Indigrot her. Bei andauernd reicher Fleischnahrung können auch bei Gesunden erheblich große Indikanmengen gefunden werden, während bei Neugeborenen und Kindern im ersten Säuglingsalter unter normalen Verhältnissen Indikan im Harn fehlt. (Österr. Chemiker-Ztg. 4. 465—68. 15/10. [September.] Physiol.-chem. Lab. Lausanne.)
Woy.

L. Balbiano u. V. Paolini, *Über die Analyse von Petroleumäthern.* ZELINSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 387; C. 97. I. 637), KISHER (J. pr. Chem. 56. 368), MARKOWNIKOFF (LIEBIG's Ann. 307. 335) u. ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1769; C. 99. II. 182) haben gezeigt, daß die gesättigten cyklischen KW-stoffe, durch Salpetersäure oxydiert, normale Dicarbonsäuren liefern, welche nach der Methode von AUWERS (LIEBIG's Ann. 242. 132) getrennt werden können. Bei der Umwandlung der SS. in Anhydride ist aber Acetylchlorid zu vermeiden, da es die doppelte Zers. auch bei den Adipinsäuren bewirken kann, wie BLANC (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 280) für die α - α -Dimethyladipinsäure beobachtet hat u. Vff. bestätigen können. Durch die obige Methode ist die Möglichkeit gegeben, die Anwesenheit der cyklischen KW-stoffe, C_nH_{2n} , in den Petroleumäthern festzustellen, dagegen fehlt noch eine Methode, um die Anwesenheit der Olefine zu konstatieren. Die Bromabsorption nach ALLEN (The Analyst 6. 177) kann gleichmäßig durch Naphtene oder Olefine bewirkt werden.

Nach DENIGÈS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 494; C. 98. II. 271) geben die Olefine mit Quecksilberoxydsalzen komplexe Verb., aus denen durch Behandlung mit SS. wieder die Olefine frei erhalten werden. So giebt eine k. gesättigte Lsg., welche 1 Mol.-Gew. Mercuriacetat enthält, mit 1 Mol.-Gew. Trimethyläthylen geschüttelt, vollständige Lsg. Auf Zusatz von KBr-Lsg., welche durch wenige Tropfen KOH alkal. gemacht ist, fällt ein weißer, zäher Nd., der mit der Zeit hart und gelblich wird und mit HCl destilliert, wieder Trimethyläthylen mit allen seinen Eigenschaften liefert. Ohne Fällung mit KBr wirkt das Mercuriacetat auf Trimethyläthylen oxydierend ein unter Ausscheidung weißer, glänzender Lamellen von Merкуроacetat bis zur völligen Zers. des Trimethyläthylens unter B. von Aceton, Acetaldehyd u. einer geringen Menge nach Campher riechenden Öles. Eine Reduktion des Merкуроacetats findet dagegen mit Bzl. und Petroleumbenzin nicht statt.

Die gesättigte Lsg. von Quecksilberoxydacetat ist also ein Reagens, welches die Fähigkeit hat, sehr kleine Spuren von Olefinen anzuzeigen. Mau nimmt 10—12 ccm einer k. gesättigten Lsg. von Mercuriacetat u. schüttelt dieselbe während 2—3 Min. mit 3—4 ccm von rektifizierten Petroläthern. Das Röhrchen wird dann geschlossen und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Ist nach 24—36 Stdn. die wss. Lsg. durch kleine, weiß glänzende Lamellen getrübt, so kann man auf die Anwesenheit von Olefinen schließen. Vff. haben in einem amerikanischen Petroleum nach ihrer Methode Hexylen, C_6H_{12} , nachzuweisen vermocht. (Chem.-Ztg. 25. 932 bis 933. 23/10. Pharm. chem. Lab. d. Univ. Rom.)
Woy.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8i. Nr. 124973 vom 22/8. 99. [6/11. 1901].

J. E. Thornton, Altrincham, u. Ch. F. S. Rothwell, Manchester, *Verfahren zum Wasserdichtmachen von Geweben, Papier oder dergl. mit einem Gemisch von fett- und harzsauren Zinksalzen und Benzol*. Die wasserdicht zu machenden Stoffe werden mit einem Gemisch von fett- u. harzsauren Zinksalzen und Benzol, entweder in Pastenform oder in einer Lag. von Bzl., behandelt.

Kl. 12h. Nr. 124404 vom 28/5. 99. [4/11. 1901].

Henry Carmichaël, Bosten (V. St. A.), *Elektrode für elektrolytische Zersetzungsapparate*. Der Zuleitungsdraht aus Kupfer oder dergl. ist eingelegt in eine am unteren Ende geschlossene Hülse aus nicht leitendem Material (Glas). Den Boden dieser Hülse durchbricht ein Platindraht, der in seiner Fortsetzung nach außen die Anode bildet, während er mit seinem im Inneren der Hülse befindlichen Ende an den (kupfernen) Zuleitungsdraht, der am offenen Ende der Hülse in dieselbe eintritt, metallisch angeschlossen ist. Um nun bei etwaiger Undichtheit der Schutzhülse (durch entstehende Risse, Sprünge oder dergl.) ein Herantreten von den (kupfernen) Zuleitungsdraht zerstörenden Fl. oder Gasen zu verhindern, ist der Zwischenraum zwischen Zuleitungsdraht und innerer Hülsewand, also der ganze Hülse Raum, soweit er nicht von dem Leitungsdraht eingenommen wird, mit formlosem, nichtleitendem Material, zweckmäßig von zäher Konsistenz, z. B. Asphalt, Harz oder dergl. ausgefüllt.

Kl. 12i. Nr. 125665 vom 14/11. 1900. [2/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 122920 vom 6/3. 1900; vgl. S. 566.)

Jean Potut, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure*. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß an Stelle der freien Salpetersäure eine wss., mittels eines Dampfstrahls zerstäubte Nitratslg. (Chilesalpeterslg.) in das zwischen Gloverturn und der nächsten Bleikammer befindliche Verbindungsrohr eingeleitet wird. Das durch Einw. der in den aus dem Glover austretenden Gasen vorhandenen Schwefelsäure auf salpetersaures Alkali entstandene Alkalisulfat wird von dem Gasstrom mitgerissen und löst sich dann in sehr geringer Menge in der in den Bleikammern enthaltenen Schwefelsäure auf, was bei den meisten Verwendungen der Schwefelsäure ohne Nachteil ist.

Kl. 12k. Nr. 124978 vom 28/3. 1901. [8/11. 1901].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Abtreibeapparat für Ammoniakwasser*. Bei Ammoniakwasserdestillierkolonnen verstopfen sich die den Überlauf des namentlich mit Kalkmilch versetzten Ammoniakwassers aus einem Kolonnenbecken in das andere vermittelnden Überlaufrohre leicht u. müssen daher gereinigt werden. Um dies möglichst bequem bewirken zu können, sind die Überlaufrohre in die Wandung der Destillationskolonne verlegt, und zwar so, daß sie dort mit einer nach außen gehenden, durch einen Deckel verschließbaren und die Reinigung der Rohre von außen ermöglichenden Öffnung versehen sind.

Kl. 12k. Nr. 125572 vom 1/5. 1900. [6/11. 1901].

Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, Aktien-Gesellschaft, Staßfurt, *Verfahren zur Darstellung von cyansaurem Kalium*. Bei einer Reihe synthetischer Verf. zur Darst. von Cyankalium entfällt als Abfall ein Salzgemisch, welches neben cyansaurem Kalium Cyankalium u. kohlen-saures Kalium in wechselnden Mengen enthält. Um aus dem Gemisch das cyansaure Kalium zu gewinnen, wird es mit einer unzureichenden Menge W. bei einer Temperatur von nicht über 60° vermaischt.

Bei dieser Temperatur u. bei geeigneter Beschränkung der zugesetzten Wassermenge geht vorzüglich nur Pottasche in Lsg., während das cyansaure Kalium u. das Cyanalkalium nur wenig angegriffen wird und zum weitaus größten Teil fast frei von Pottasche in fester Form zurückbleibt. Das auf diese Weise von der Pottasche fast ganz befreite Gemisch von cyansaurem Kalium und Cyanalkalium wird nun wiederum mit einer unzureichenden Menge W. bei einer sehr niedrigen Temperatur, die zwischen $+5^{\circ}$ C. und -18° C. liegen muß, gemischt. Bei diesen Temperaturen geht vorzüglich Cyanalkalium mit dem Rest der Pottasche in Lsg., und nur geringe Mengen von cyansaurem Kalium. Man kann also den Wasserzusatz so regeln, daß man alles Cyanalkalium aus dem Salzgemisch in Lsg. bringt und zuletzt ein reines cyansaures Kalium als marktfähige Ware zurückbehält.

Kl. 12k. Nr. 126241 vom 16/9. 1900. [7/11. 1901].

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Roesler, Frankfurt a. M., Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle. Die Synthese des Cyanalkaliums aus Alkalimetall, Ammoniak u. Kohle wird dadurch in einem Prozeß durchführbar, daß man intermediär Dialkalcyanamid bildet und dieses erst durch Einw. von Kohle in Cyanalkali überführt. Das Verf. gestaltet sich danach wie folgt: In einem Schmelzgefäß, das in einem gut regulierbaren Ofen eingebaut ist, wird Alkalicyanid, z. B. Cyannatrium, eingeschmolzen und darauf die berechnete Menge Alkalimetall und Kohle eingetragen. Bei einer Temperatur, die gerade genügt, das Cyanid flüssig zu halten, wird ein Ammoniakstrom von passender Stärke durch das Gemisch geleitet. Hierbei vollziehen sich dann folgende Rkk.: Zunächst entsteht aus dem Metall und dem Ammoniak Alkalamid, das sich im Entstehungszustand sofort mit dem Cyanid umsetzt zu *Dialkalcyanamid*, und an dieses addiert sich die Kohle, indem Cyanid entsteht. Damit die letztere Rk., die Addition von Kohlenstoff an Alkaldicyanamid, sich quantitativ vollzieht, muß gegen Schluß die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas erhöht werden. Der große Vorteil dieses Verfahrens liegt zunächst darin, daß das bei höherer Temperatur sehr leicht zersetzliche Amid dadurch, daß es im Momente seines Entstehens von dem vorgeschlagenen Cyanid aufgenommen und in das viel beständigere Cyanamid übergeführt wird, vor der Zersetzung geschützt wird und so bei der höheren Temperatur quantitativ in Cyanid übergeführt werden kann. Außerdem aber ist die Apparatur die denkbar einfachste, da der ganze Prozeß der Cyanidbildung aus Natrium, Ammoniak und Kohle sich in einem und demselben Tiegel vollzieht, eine Möglichkeit, die nach dem Patent 90999 (vgl. C. 97. I. 1191) ausgeschlossen schien.

Kl. 12n. Nr. 125060 vom 5/7. 1900. [2/11. 1901].

Georges Jean Adolphe Griner, Paris, Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode. Konzentrierte Ätznatronlsg. (z. B. von ca. 36° Bé.) wird unter Benutzung einer aus *Mangan-carbid* bestehenden Anode (an Stelle der von LORENZ vorgeschlagenen Ferromangananode), welche in einem porösen Gefäß befindlich ist und einer Eisenblechkathode, welche wie die Anode in dieselbe Natronlauge taucht, elektrolysiert. Die auf diese Weise erhaltene Lösung enthält nach Beendigung der Operation pro Liter ungefähr 200 g Natriumpermanganat und außerdem noch eine ansehnliche Menge von freiem Ätznatron, welche der Abscheidung des Natriumpermanganats hinderlich ist, da man hieraus durch Eindampfen das Natriumpermanganat nicht gewinnen kann. Um dieses daher abscheiden zu können, läßt man im Kathodenraum, welcher die Anodenzelle umgibt, verd. Natronlsg. zirkulieren, indem man die Elektrolyse fortsetzt. Dadurch geht der in der Anodenzelle vorhandene Überschuf des Ätznatrons allmählich in die verd. Ätznatronlsg. des Kathodenraumes über, u. es bleibt schließlich in der Anodenzelle eine fast reine Natriumpermanganatlsg. zurück, aus welcher in bekannter Weise durch Eindampfen etc. festes Natriumpermanganat gewonnen werden kann. Hierbei

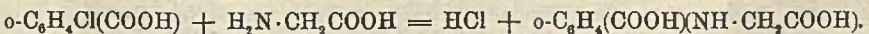
ist es nicht unbedingt erforderlich, daß die Anode aus reinem Mangancarbid besteht; dieselbe kann auch geringe Mengen von Eisen oder einem anderen Metall enthalten, ohne daß dadurch die Resultate beeinflusst werden. Das Mangan der Anode geht in Permanganat über, während der darin enthaltene Kohlenstoff in Natriumcarbonat verwandelt wird. Bei Verwendung von Ferromangananoden soll eine technisch genügende Ausbeute von Permanganat, wie hier, nicht zu erreichen sein.

Kl. 12. Nr. 125390 vom 17/6. 1900. [2/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Aliphylsulfonsäureimiden*. Die bisher aus den Silbersalzen der Aliphylsulfamide dargestellten *Dialiphylsulfimide* der Konst. $(\text{RSO}_2)_2\text{NH}$ ($\text{R} = \text{Aliphyl}$) können auch erhalten werden, indem man auf die trockenen Alkalisalze der Aliphylsulfamide mit oder ohne Anwendung eines wasserfreien Lösungs- oder Verdünnungsmittels Aliphylsulfchloride in der Wärme einwirken läßt. Die Dialiphylsulfimide sind zum Unterschied von den Aliphylsulfamiden, die sich nur in Ätzalkalien, nicht aber in Ammoniak oder Alkalicarbonaten lösen, ausgesprochene SS., die sich mit Leichtigkeit in den erwähnten Reagenzien lösen. Aus *p-Toluolsulfamidnatrium* u. *p-Toluolsulfchlorid* entsteht beim Erhitzen auf 180° *Di-p-toluolsulfimid*, eine krystallinisch erstarrende M., ll. in Ä. und A., swl. in W. Dieselbe Substanz wird erhalten, wenn man die erwähnten Ausgangsmaterialien unter Zusatz von Toluol einige Stunden am Rückfluschkühler erhitzt. Das aus *o-Toluolsulfamidnatrium* und *o-Toluolsulfchlorid* dargestellte *Di-o-toluolsulfimid* stellt in unreinem Zustand ein in W. swl. Öl dar, das erst beim längeren Stehen Neigung zum Krystallisieren zeigt. Beim Anrühren mit Ä. entsteht eine feste, krümelige M. Das Di-o-toluolsulfimid krystallisiert aus A. in Nadelchen und ist ll. in Sodalsg., durch SS. wieder fällbar, ll. in Ä. und A. Aus *Benzolsulfamidnatrium* und *Benzolsulfchlorid* entsteht *Dibenzolsulfimid*, welches ebenfalls ll. in Sodalsg. ist und daraus durch SS. als Öl gefällt wird, das allmählich zu Krusten erstarrt. Das *p-Toluolsulfobenzolsulfimid*, aus *p-Toluolsulfamidnatrium* und *Benzolsulfchlorid*, wird aus der Lsg. in Sodalsg. durch Salzsäure als Öl gefällt, das erst nach langem Stehen krystallisiert. Die Dialiphylsulfonsäureimide sollen in der Celluloidfabrikation und zur Herstellung von Monoalkylaminen aus den durch Alkylierung erhältlichen Dialiphylsulfonalkylaminen Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 125456 vom 11/12. 1900. [6/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure*. *o-Chlorbenzoesäure* (oder die äquivalente Menge *o-Brombenzoesäure*) u. *Glykokoll* werden in Form ihrer Alkalisalze zusammen in W. gel., diese Lsg. wird, vorteilhaft im Vakuum, zur Trockne verdampft u. das so erhaltene innige Salzgemenge bei $100-120^\circ$ vollkommen getrocknet. Das trockene Salzgemenge wird nunmehr auf etwa 220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten in W. gel., die Lsg. erforderlichenfalls filtriert und hierauf mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei sich die *Phenylglycin-o-carbonsäure* abscheidet. Dieselbe kann von etwa noch vorhandener *o-Chlorbenzoesäure* durch Behandlung mit Chlf. getrennt werden, worauf sie durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem W. gereinigt wird. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung:



Die so gewonnene Phenylglycin-o-carbonsäure zeigt die von ihren Entdeckern (MAUTHNER & SUIDA, Wiener Monatshefte 9. 728) angegebenen Eigenschaften und giebt beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien die bekannte HERRMANN'sche Indigoreaktion.

Kl. 12q. Nr. 125573 vom 23/2. 1901. [6/11. 1901].

Paul Keppich, Wien, *Verfahren zur Trennung der Amine unter sich und von Ammoniak aus Ammoniakwässern*. Dem Trennungsverf. liegt die bekannte Rk. zu Grunde, wonach bei der Neutralisation die stärkere Base die schwächere aus ihren

Verbb. austreibt. Hiervon ausgehend, wird das Ammoniak mit den Aminen aus dem Ammoniakw. ausgetrieben und durch eine Reihe von Absorptionsgefäßen geleitet, welche zweckmäßig vorher bestimmte Mengen einer S. enthalten, durch welche die ausgetriebenen Basen absorbiert werden. Da jedoch jedes Gefäß nur so viel S. enthält, daß eine bestimmte Menge einer Base neutralisiert werden kann, werden durch die stärkere Base die schwächeren verdrängt, um in einem der folgenden Absorptionsgefäße zurückgehalten zu werden. Durch Vergrößerung der Zahl der Absorptionsgefäße und Verteilen der für jede der Basen vorher bestimmten Säuremengen auf dieselben kann die Trennung so weit getrieben werden, daß die mittleren Gefäße thatsächlich nur jeweils eine einzige Base enthalten, während die Gefäße an dem Übergange zwischen je zwei Basen von verschiedener Stärke diese in mehr oder minder großer Reinheit enthalten, die im Bedarfsfalle besonders gesondert werden können.

Kl. 12 q. Nr. 126311 vom 4/1. 1900. [6/11. 1901].

Ernst Täuber, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinester*. GÖTTIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1817) hat versucht, durch Durchleiten von gasförmiger Salzsäure durch eine erwärmte gesättigte Lsg. von Salicylsäure in Glycerin Salicylsäureglycerinester darzustellen, gelangte aber, wie er später fand (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 508), dabei zu *Salicylsäuredichlorhydrinester*. Nach vorst. Erfindung gelingt die Darst. der wahren Glycerinester der Salicylsäure, wenn man ein Gemenge der beiden Komponenten mit kleinen Mengen Mineralsäuren (und zwar in einer der angewandten Salicylsäuremenge höchstens äquivalenten Menge) längere Zeit mäÙsig erwärmt. Wendet man bei dem beschriebenen Verf. Salicylsäure im Überschuß an, so entstehen Gemische von *Mono-*, *Di-*, event. auch *Trisalicylsäureglycerinester*. Der Monosalicylsäureglycerinester, F. 76°, ist in k. W. zu etwa 1%, in h. W. dagegen außerordentlich ll. In A. löst er sich gleichfalls sehr leicht, in Ä. u. in Chlf. ziemlich leicht, in Bzl. in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in PAe. schwer. Mit Glycerin ist er, zum Unterschied von dem Dichlorhydrinester, mischbar. Der Ester wird von Alkalien und kohlen-sauren Alkalien überaus leicht verseift und bildet mit Chlorcalcium eine Verb.

Die Ester sollen als geruchloses Antisepticum und als Antirheumaticum, auch äußerlich, statt des intensiv riechenden Salicylsäuremethylesters Verwendung finden.

Kl. 22 a. Nr. 125491 vom 21/12. 98. [4/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 121427 vom 13/3. 98.; vgl. C. 1901. I. 1396
und I. u. II. Zus.-Pat. 123610 u. 123611 S. 797.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Nitroamidophenolsulfosäuren*. Weitere wertvolle Farbstoffe werden erhalten, wenn man die nach dem Hauptpatent und zweiten Zusatzpatent erhältlichen Amidoazoprod. aus der Diazoverb. der 2-Amido-6-nitrophenol-4-sulfosäure oder der 2-Amido-4-nitrophenol-6-sulfosäure mit α -Naphtylamin oder dessen zur Darst. weiter diazotierbarer Prodd. verwendeten Sulfosäuren anstatt mit den in jenen Patenten genannten Endkomponenten hier mit *1,8,4-Dioxy-naphtalin-sulfosäure S*, bzw. *1,8,4-* oder *1,8,5-Amidonaphtoldisulfosäure* kuppelt. Die neuen Farbstoffe liefern beim Nachchromieren der mit ihnen erzeugten Färbungen viel grünere Nüancen als diejenigen, welche mittels der in den genannten Patenten beschriebenen Farbstoffe erhalten werden können, während sie den letzteren in Bezug auf Echtheit und Lichtbeständigkeit noch überlegen sind. Sie übertreffen ferner bei weitem diejenigen technisch wertlosen (matten und schmutzigrünen) Färbungen, welche mit einem analogen, aber keine Nitrogruppe enthaltenden Farbstoff des Patents 66688 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. R. 344 und C. 93. I. 1079) (p-Amidophenolsulfosäureazo- α -naphtylaminazo-1,8-dioxy-naphtalin-4-sulfosäure) erhältlich sind.

Kl. 22a. Nr. 125696 vom 16/9. 1900. [2/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 120048 vom 27/6. 1900; vgl. C. 1901. I. 1075.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines violetten Monoazofarbstoffs aus α_1 - α_4 -Amidonaphthol- α_2 - β_4 -disulfosäure*. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß an Stelle der α_1 - α_4 -Amidonaphthol- α_2 - β_4 -disulfosäure die isomere α_1 - α_4 -Amidonaphthol- α_2 - β_1 -disulfosäure mit α -Naphthylamin gekuppelt wird. Diese Sulfosäure wird durch Sulfieren der α_1 - α_4 -Amidonaphthol- α_2 -sulfosäure erhalten. Der neue Farbstoff unterscheidet sich von dem des Hauptpatents durch seine etwas bläulere Nüance.

Kl. 22b. Nr. 125574 vom 6/10. 99. [5/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Naphtaxarinzwischenprodukt*. Nach Patentschrift 118078 (vgl. C. 1901. I. 550), Beispiel 5, wird ein grüner Farbstoff erhalten, wenn man das Zwischenprodukt in Anilin löst und zu der auf 100° erwärmten Lsg. salzsaures Anilin zugebt und das ohne weitere Erwärmung gebildete Zwischenprod. sulfuriert. Ein blaugrauer Farbstoff wird nach vorliegender Erfindung erhalten, wenn man das *Naphtaxarinzwischenprodukt* mit Anilin, bezw. seinen Homologen und mit oder ohne Zusatz von Chlorhydraten dieser Basen längere Zeit auf dem Wasserbade oder auf höhere Temperatur erhitzt und das entstandene Kondensationsprod. sulfuriert. An Stelle des Zwischenprod. kann auch dessen nach Patentschrift 101 372 (vgl. C. 99. I. 1089) erhältliches Oxydationsprod. verwendet werden. Die im sauren Bade erzeugten blaugrauen Färbungen auf Wolle werden durch Nachchromieren walk- und alkaliechter, und die Nüance geht in grau über.

Kl. 22b. Nr. 125576 vom 23/3. 1900. [5/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a./M. *Verfahren zur Darstellung von Wolle blau färbenden alkylierten Diamidodioxyanthrachinonsulfosäuren*. *Diamidodioxyanthrachinone* gehen beim Behandeln mit Alkylierungsmitteln, z. B. mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lsg. unter Druck, oder mit Dimethylsulfat beim Erhitzen in Nitrobenzollösung bei 100—150° in ein Gemisch verschiedenen hoch alkylierter Derivate über. Die aus den Reaktionsprodd. abgetrennten Basen lösen sich in A. oder Eg. mit blauer Farbe. Mit Mineralsäuren geben sie in W. mit blauer Farbe l., z. Tl. gut krystallisierende Salze. Die aus den Dialkyläthern der *Diamidodioxyanthrachinone* in gleicher Weise erhaltenen Prodd. sind in indifferenten Lösungsmitteln leichter l. und zeichnen sich auch durch ihre stärkere Basizität aus. Beim Erwärmen der *Diamidodioxyanthrachinone* mit überschüssigem Dimethylsulfat allein wird ein Reaktionsprod. erhalten, das sich in W. mit grüner Farbe löst. Die Lsg. verändert sich beim Behandeln mit verd. Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, und es wird ein blauer Nd. abgetrennt, der dieselben Eigenschaften besitzt, wie die oben beschriebenen Körper.

Das *methylierte Diamidoanthrarufin* löst sich in Pyridin leicht mit blauer Farbe und krystallisiert in bronzeglänzenden Blättchen beim Verlösen dieser Lsg. mit W. In verd. Salzsäure ist es wl. mit violettblauer, in verd. Natronlauge wl. mit rein blauer Farbe. In Essigsäure ist es ll. mit blauer Farbe. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb u. wird auf Zusatz von Borsäure grünstichig blau. Der entsprechende Dimethyläther krystallisiert aus Nitrobenzol in messinggelben Nadeln, die in Salzsäure mit blauer Farbe ll., in Natronlauge ganz unl. sind. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist grün.

Das *methylierte Diamidochrysin* ist in Salzsäure und Natronlauge leichter l. als das entsprechende Anthrarufinderivat. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird durch Borsäure rotorange mit starker Fluoreszenz. Der Dimethyläther ist in Salzsäure sl. mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure löst er sich rotorange mit starker Fluoreszenz. Alle diese alkylierten *Diamidodioxyanthrachinone* sulfieren

sich nun leicht mit rauchender Schwefelsäure, und zwar leichter als die nicht alkylierten Verb. und werden offenbar schwerer hydrolysiert. Sowohl aus den Äthern wie aus den freien Oxyverb. entstehen dieselben Prodd., u. zwar sind dies je nach der Dauer der Einw. der rauchenden S. Mono- oder Polysulfosäuren. Die so erhaltenen Säurefarbstoffe färben grünlichiger und sind im allgemeinen leichter l. als die entsprechenden nicht alkylierten, verhalten sich aber sonst diesen sehr ähnlich.

Die Monosulfosäuren sind in saurem W. schwer, die Disulfosäuren u. höher sulfurierten Prodd. ll. Beim Eingießen des Sulfurierungsgemisches in W. scheiden sich die Monosulfosäuren fast vollständig ab, und aus den blaugefärbten Laugen können die Polysulfosäuren ausgesalzen werden.

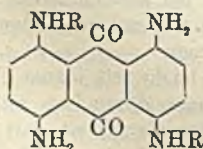
Da die Färbereigenschaften sämtlicher Prodd. annähernd die gleichen sind, ist eine Trennung unnötig.

Kl. 22b. Nr. 125577 vom 10/4. 1900. [2/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer Säurefarbstoffe aus β -Dinaphthyl-m-phenylendiamin*. Durch Kondensation von β -Dinaphthyl-m-phenylendiamin, welches bekanntlich glatt aus β -Naphtol und m-Phenylendiamin erhalten werden kann, mit Tetraalkyldiamidobenzophenonen unter Mitwirkung von nicht zu konz. Schwefelsäure, wird ein säure- und alkaliunl. Kondensationsprod., das wohl zum Teil als Monosulfosäure-, bezw. Monosulfosäureanhydrid eines basischen Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphthylmethanfarbstoffs und zum Teil als dieser letztere selbst aufzufassen ist, erhalten. Dieses aus zwei Körpern bestehende Kondensationsprod. wird nun nach vorliegender Erfindung durch Weitersulfurieren mit rauchender S. in einen blauen Säurefarbstoff übergeführt, der in der Nüance zwischen dem Säureviolett 6BN u. Wollblau R (sulfuriertes Kondensationsprod. aus *p*-Tolyl- α -naphthylamin und Tetramethyldiamidobenzophenon) steht und an Klarheit des Farbtones diesen nicht nachsteht.

Kl. 22b. Nr. 125578 vom 27/7. 1900. [2/11. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von blauen und blaugrünen stickstoffhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe*. Lässt man auf die *p*-Nitro-*p*-amidoanthrachinone (welche man z. B. durch Nitrieren der Acetylverbindungen des α -Monoamidoanthrachinons, des 1:5-Diamidoanthrachinons etc. und nachherige Verseifung erhalten kann) primäre aromatische Amine einwirken, so entstehen unter Ersatz der Nitrogruppe durch den Alkylaminrest blaue Farbstoffe, und zwar sind die aus 1,4-Nitroamidoanthrachinon erhaltenen Farbstoffe identisch mit den durch Einw. von Aminen auf 1,4-Amidooxyanthrachinon nach dem Verf. der Patentschrift 125666 (vergl. S. 1190) erhaltenen Prodd., während man aus den *p*-Dinitro-*p*-diamidoanthrachinonen grünere Farbstoffe von nebenstehender Formel erhält. Derselbe stellt ein blauschwarzes Pulver dar, welches oberhalb der Thermometergrenze schmilzt. Es löst sich nicht in W., Alkalien u. verd. SS. Konz. Salzsäure nimmt es mit violetter Farbe auf. Konz. Schwefelsäure löst das Prod. fast farblos auf. Borsäure verändert die kalte Schwefelsäurelsg. zunächst nicht. Beim Erwärmen tritt eine schwache Violett-färbung ein. Durch Einspritzen von Wasser in die Schwefelsäurelsg. wird diese violett, schliesslich scheidet sich der Farbstoff als dunkles Pulver ab. Der Farbstoff löst sich wenig in Lg., mäßig leicht in A. und Aceton, reichlich in Pyridin und Anilin. Die Lsgg. zeigen eine grünlichblaue Nüance. Die Lsg. in Eg. ist violettblau.



Bei Erwärmen tritt eine schwache Violett-färbung ein. Durch Einspritzen von Wasser in die Schwefelsäurelsg. wird diese violett, schliesslich scheidet sich der Farbstoff als dunkles Pulver ab. Der Farbstoff löst sich wenig in Lg., mäßig leicht in A. und Aceton, reichlich in Pyridin und Anilin. Die Lsgg. zeigen eine grünlichblaue Nüance. Die Lsg. in Eg. ist violettblau.

Kl. 22b. Nr. 125579 vom 12/8. 1900. [2/11. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Überführung von Nitroanthrachinonderivaten in Oxyanthrachinonderivate*. CARO (LIEBIG'S

Ann. 201. 353) hat bereits durch Erwärmen von α -Nitroalizarin mit Vitriolöl „Purpurin“ erhalten, doch verläuft die Rk. hierbei sehr unglatt. Nach vorliegender Erfindung nun läßt sich in einer sehr großen Anzahl von Anthrachinonderivaten die Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe, besonders in Derivaten, in welchen eine Nitrogruppe in Parastellung zu einer Hydroxylgruppe enthalten ist, unter Abspaltung von salpetriger S., ersetzen, wenn die Erhitzung mit Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure geschieht. Die Wirkung der Borsäure ist noch nicht erklärt, doch ist dieselbe von höchster Bedeutung, da die Rk. in den meisten Fällen überhaupt nur bei Ggw. von Borsäure stattfindet. So tritt bei stundenlangem Erhitzen der *p*-Dinitroanthrarufindisulfosäure mit konz. Schwefelsäure auf 150° nicht die geringste Veränderung ein, während bei Ggw. von Borsäure schon bei 80–90° glatt eine Nitrogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird unter B. einer Mononitrotrioxyanthrachinondisulfosäure, in welcher bei weiterer Erhitzung auf 120–150° auch die zweite Nitrogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird unter B. der 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinondisulfosäure. Ganz analog verhält sich das *p*-Dinitroanthrarufin, welches gegen Schwefelsäure allein beständig ist, dagegen bei Ggw. von Borsäure schon bei Wasserbadtemperatur glatt in 1,4,5,8-Nitrotrioxyanthrachinon und bei höherer Temperatur in 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon übergeht. In gleicher Weise geht die Dinitroanthrachrysondisulfosäure zunächst in eine Nitropentaoxyanthrachinondisulfosäure und bei höherer Temperatur, wobei neben dem Ersatz der zweiten Nitrogruppe durch Hydroxyl auch noch die Sulfogruppen abgespalten werden, in Hexaoxyanthrachinon über. Ganz analog verhält sich Dinitroanthrachryson. Aus 1,4-Nitrooxyanthrachinon entsteht nach diesem Verf. Chinixarin, aus seiner Sulfosäure Chinixarinsulfosäure, aus α -Nitroalizarinbordeaux entsteht Alizarinpentacyanin. Bei der Ausführung des Verf. im allgemeinen ist naturgemäß die Temperatur so niedrig zu halten, daß die Rk. auf den Austausch der Nitrogruppe durch Hydroxyl beschränkt bleibt, und nicht die bei höherer Temperatur stattfindende Hydroxylierung (durch den Sauerstoff der Schwefelsäure oder der Nitrogruppe, bzw. der abgespaltenen salpetrigen S.) eintritt. Diese Temperaturen liegen nun genügend weit auseinander, da der Austausch der Nitrogruppe bei Temperaturen unter 150°, oft schon unterhalb Wasserbadtemperatur, stattfindet, Hydroxylierung aber erst bei wesentlich höherer Temperatur, im allgemeinen nicht unter 170°, eintritt. Somit ist es bei der praktischen Ausführung des Prozesses ein leichtes, die Rk. auf den Austausch der Nitrogruppe durch Hydroxyl zu beschränken. Eine der Patentschrift beigelegte Tabelle gibt Konstitution und Eigenschaften einer Reihe nach dem neuen Verf. dargestellten Verb. an (Nitrotrioxyanthrachinon, Tetraoxyanthrachinon, Nitrotrioxyanthrachinondisulfosäure, Tetraoxyanthrachinondisulfosäure, Nitropentaoxyanthrachinon, Nitropentaoxyanthrachinondisulfosäure).

Kl. 22b. Nr. 125580 vom 9/9. 1900. [4/11. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung alkaliechter Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe. Vollkommen alkaliechte Prodd., wie man sie sonst nur durch Einfügung einer Sulfogruppe in die Orthostellung zum Methankohlenstoff erzielt, werden erhalten, wenn man im Verf. der Patentschrift 69654 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. R. 916 u. C. 93. II. 744) bei der Kondensation des Tetraalkyldiamidobenzhydrols mit Dibenzylanilindisulfosäure letztere durch das entsprechende Substitutionsprod. des *s. m*-Xylidins die Dibenzylm-xylidindisulfosäure von der Formel $(\text{CH}_3)_2^{3,5} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H})_2$ ersetzt. Dieselbe wird erhalten, wenn man das durch Benzylieren des *s. m*-Xylidins dargestellte Dibenzylxylidin (aus A. in langen glänzenden Nadeln, F. 83°) gemäß der Darst. der Dibenzylanilindisulfosäure sulfiert. Die aus den bei der Kondensation zunächst entstehenden Leukoverbb. durch Oxydation (z. B. mittels Bleisuperoxyd in essigsaurer Lsg.) erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich indes vor den Prodd. der Patentschrift 69654, sowie der französischen Patentschrift 296744, nach welcher die

Dibenzyl-m-toluoldindisulfosäure verwendet wird, nicht nur durch die bereits erwähnte vollkommene Alkaliechtheit aus, auch ihre prächtige reinblaue Nüance verleiht ihnen einen besonderen Wert. Diese schätzbaren Eigenschaften der neuen Farbstoffe werden offenbar dadurch hervorgerufen, daß das alkylierte Diamidobenzhydrol in die p-Stellung zur basischen Gruppe eintritt, und infolgedessen die beiden Methylgruppen sich in o-Stellung zum Methankohlenstoff befinden. Die Leukoverbb. der Farbstoffe können auch in der Weise erhalten werden, daß man das Dibenzylanilin mit dem Tetraalkyldiamidobenzhydrol kondensiert u. dann erst das Kondensationsprod. sulfuriert.

Kl. 22b. Nr. 125666 vom 16/6. 1900. [2/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 86150 vom 14/10. 94.,

vergl. 9. Zus.-Pat. Nr. 116887; C. 1901. I. 153.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung blauer stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe. p-Amidoalphyldo-anthrachinone*, bezw. deren Sulfosäuren werden erhalten, wenn man nach dem Verf. des Hauptpatents im *1,4-Amidooxyanthrachinon*, bezw. dessen Sulfosäuren (durch Erhitzen mit primären aromatischen Aminen in Ggw. von Borsäure auf 150—160°) die Hydroxylgruppe durch einen Alphyldorest ersetzt. Die neuen Prodd., welchen die allgemeine Formel: $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_3(NH \cdot R)(NH_2)^4$ zukommt, worin R ein aromatisches Radikal, wie Phenyl, Tölyl etc. bedeutet, stellen in Form ihrer Sulfosäuren wertvolle blaue Farbstoffe dar, welche ungebeizte Wolle in rein blauen, sehr echten Nüancen anfärben. Vor den Farbstoffen der sogenannten *Chinaxarinblausreihe*, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_3(NH \cdot R)(OH)^4$, zeichnen sie sich dadurch aus, daß ihre Ausfärbungen auf ungebeizter Wolle vollständig alkaliecht sind. Beschrieben sind die Kondensationen von p-Toluidin, Anilin, m-Xylidin mit 1,4-Amidooxyanthrachinon und die von p-Toluidin mit α - und β -1,4-Amidooxyanthrachinonsulfosäure.

Kl. 22b. Nr. 125698 vom 29/7. 1900. [6/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 107730 vom 21/10. 98.; vergl. C. 1900. I. 1180.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Chinixaringrün*. Ersetzt man in dem Verfahren der Patentschrift 107730 die daselbst verwendeten Halogenderivate des Anthrachinons durch *1,4-Dichloranthrachinon* (vergl. GRÄBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1994; 33. 2019), und erhitzt demgemäß letzteres mit primären aromatischen Aminen, so erhält man, indem die Chloratome durch die Alphyllaminreste ersetzt werden, das Chinixaringrün der Patentschrift 86150 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29; R. 371 u. C. 96. I. 1286.)

Kl. 22a. Nr. 125135 vom 22/2. 99. [5/11. 1901].

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden schwefelhaltigen Farbstoffen*. Blauschwarz bis schwarz färbende Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man Gemische von *p-Amidophenol* und gewissen aromatischen Polyamido- oder Nitroamidoderivaten der Schwefel-, bezw. Schwefel-Schwefelalkalischmelze unterwirft. So kann man z. B. dem p-Amidophenol o-Nitranilin, o-Phenylendiamin, sowie solche Triamidobenzole, in denen zwei Amidogruppen in Orthostellung stehen, zusetzen. Auch Dinitraneline, welche durch Reduktion Triamidobenzole mit einem Paar orthoständiger Amidogruppen liefern, lassen sich verwenden. Die so erhaltenen neuen gemischten Farbstoffe erinnern an den von p-Amidophenol allein abgeleiteten Farbstoff, denn sie lösen sich in Schwefelalkalien und färben nicht gebeizte Baumwolle schwarz; aber sie unterscheiden sich davon insofern, als ihre Löslichkeit in Alkalicarbonaten viel geringer und manchmal gänzlich Null ist. Diese

neuen Farbstoffe sind ferner völlig verschieden von denjenigen, welche man erhalten würde, wenn man o-Phenylendiamin oder Triamidobenzole mit zwei orthoständigen Amidogruppen allein auf dieselbe Weise behandelte, denn diese letztgenannten Farbstoffe sind braun und nicht schwarz.

Kl. 22a. Nr. 125582 vom 22/2. 99. [4/11. 1901].

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, Verfahren zur Darstellung Baumwolle direkt färbender schwarzer Schwefelfarbstoffe aus p-Amidophenol und α -Naphtol. Schwarze Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man Schwefel in Ggw. oder Abwesenheit von Schwefelalkalien auf ein Gemisch von gleichen Mol. von p-Amidophenol u. α -Naphtol einwirken läßt.

Kl. 22a. Nr. 125584 vom 20/11. 1900. [6/11. 1901].

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., Verfahren zur Darstellung eines braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs aus Nitrodiamidodiphenylaminsulfosäure. Läßt man auf das Dinitro-p-amidodiphenylamin, welches bei der Kondensation von 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol mit p-Phenylendiamin entsteht, Sulfit unter geeigneten Bedingungen bei höherer Temperatur einwirken, so wird aus dem Reaktionsprodukte beim Ansäuern ausschließlich eine Nitrodiamidodiphenylaminsulfosäure gefällt. Diese Sulfosäure giebt nun beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen Farbstoff, der Baumwolle ohne Beize in echten, tiefviolettbraunen Nüancen anfärbt. Die neue S. stellt ein bronzeglänzendes Pulver vor, das sich kaum in A., schwer in W. mit rotbrauner, leicht in verd. Alkalien mit braungelber Farbe auflöst. Aus den konz., alkal. Lsgg. wird durch Mineralsäuren die Sulfosäure gefällt.

Kl. 22a. Nr. 125585 vom 24/11. 99. [5/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 123612 vom 13/7. 99, vergl. S. 798.)

Dahl & Co. Barmen, Verfahren zur Darstellung brauner, schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe. In dem Verf. des Hauptpatents läßt sich das Phenol ersetzen durch Kresol (das Gemenge der Isomeren), α - u. β -Naphtol, wobei Farbstoffe von anderen Nüancen entstehen, und zwar färbt der Farbstoff aus Kresol gelbbraun, ähnlich demjenigen aus Phenol, der aus α -Naphtol olivbraun, der aus β -Naphtol braun. Sämtliche Farbstoffe lösen sich in warmer Schwefelnatriumlösung vollkommen auf.

Kl. 22a. Nr. 125667 vom 10/10. 1900. [5/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung direkt ziehender Schwefelfarbstoffe aus α_1 - α_2 - und α_1 - α_3 -Dinitronaphtalin. Durch Verschmelzen von α_1 - α_2 - oder α_1 - α_3 -Dinitronaphtalin mit Schwefel u. Schwefelnatrium unter Zusatz von Zinkverbindungen, ferner von Cer-, Lanthan-, Didym-, sowie von Aluminium- und Eisenverbindungen bei Temperaturen über 150° erhält man sehr farbkraftige, direkt ziehende Schwefelfarbstoffe. Der Zusatz dieser Verb. insbesondere der Zinkverb. hat hierbei die Wirkung, das im Vergleich zu den ohne einen solchen Zusatz, im übrigen unter denselben Bedingungen ausgeführten Schmelzen auffallend farbkraftige Produkte erhalten werden. Wahrscheinlich findet durch den Zusatz des Metallsalzes erst der Zusammenschluß der bekannten, bei niedriger Temperatur (140 — 145°) entstehenden Schwefelnatriumeinwirkungsprodd., welche Baumwolle ebenfalls direkt, aber verhältnismäßig farbschwach anfärben, zu einem höheren Farbstoffmolekül statt. So ist z. B. das auf diese Weise aus α_1 - α_2 -Dinitronaphtalin erhaltene Schwarz außerordentlich viel farbstärker als das bisher aus α_1 - α_2 -Dinitronaphtalin entstandene Schwarz. Ähnlich wie α_1 - α_2 -Dinitronaphtalin verhält sich auch α_1 - α_3 -Dinitronaphtalin, nur das letztere ein Violettrot liefert.

Die für das vorliegende Verf. ebenfalls zu verwendenden Cer-, Lanthan- u. Didymverb. werden als wertloses Gemisch der Thoriumfabrikation erhalten.

Kl. 23a. Nr. 125308 vom 20/7. 1900. [4/11. 1901].

Schimmel & Co., Leipzig, *Verfahren zur Herstellung synthetischer Blumen-gerüche unter Verwendung von Methylantranilsäuremethylester*. Der nach den Angaben der Patentschrift 122568 (vergl. S. 381) erhältliche *Methylantranilsäuremethylester* dient im Gemenge mit anderen Riechstoffen zur Herstellung künstlicher Blumen-gerüche. So mischt man zur Herstellung künstlichen *Mandarinöls*: 800 g *d-Limonen*, 250 g *Dipenten*, 1 g *Decylaldehyd*, 2 g *Nonylaldehyd*, 4 g *Linalool*, 3 g *Terpincol* und 40 g *Methylantranilsäuremethylester*.

Kl. 39b. Nr. 125315 vom 31/10. 1900. [5/11. 1901].

John Naish Goldsmith, Brantham u. The British Xylenide Company, lim., Brantham u. Hale End (Engl.), *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen*. An Stelle von Campher werden die Prodd. verwandt, welche durch Einw. von Salzsäure auf Glycerin entstehen, und zwar *Acetodichlorhydrine*, *Diacetochlorhydrine* und *Monoacetomonochlorhydrine*, u. zwar sowohl die einzelnen, als auch deren Mischungen. Die Verarbeitung geschieht am besten durch Verarbeitung löslicher Nitrocellulose mit den genannten Campherersatzstoffen in alkoh. Lsg. event. unter Zusatz geringer Mengen Campher.

Kl. 48b. Nr. 125674 vom 13/11. 1900. [8/11. 1901].

Anson G. Betts, Lansingburgh (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium oder dessen Legierungen*. Die zu überziehende Aluminiumfläche wird mit einem geschmolzenen Salz des Überzugmetalles, z. B. Kupferchlorid, bei genügend hoher Temperatur so lange in Berührung gebracht, bis durch Zersetzung des geschmolzenen Salzes der Überzug bewirkt ist. Die Zersetzung des Überzugmetallsalzes kann auch dadurch bewirkt werden, daß man den zu überziehenden Aluminiumkörper in ein Bad des geschmolzenen Überzugmetallsalzes eintaucht und auch eventuell in dasselbe ein Stück des Überzugmetalles als Anode und den zu überziehenden Aluminiumkörper als Kathode einer Elektrizitätsquelle einhängt.

Kl. 49r. Nr. 125634 vom 11/5. 1900. [6/11. 1901].

Friedr. Pick, Berlin, *Verfahren zum Hartlöten unter Benutzung des borsäuren Natriums als Flußmittel*. Die Anwendung des borsäuren Natriums geschieht in der Weise, daß man kohlen-saures Natrium u. Borsäure auf die Lötflächen bringt. Beim Erwärmen reinigt das kohlen-saure Natrium zunächst die Lötfläche von Fett, und erst bei weiterem Erwärmen wird unter Austreiben von Kohlen-säure borsäures Natrium gebildet, welches nun als Flußmittel wie der sonst als solches gebräuchliche Borax wirkt, nur mit dem vorteilhaften Unterschiede, daß mit Rücksicht auf den wasserfreien Zustand, in dem das Borat gebildet wurde, ein Aufblähen des Salzes wie beim Borax nicht mehr stattfinden kann.

Kl. 80b. Nr. 126525 vom 19/5. 1900. [4/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 118856 vom 15/12. 98.)

E. Cramer, Berlin, *Verfahren, gebrannten Weiskalk wasserhärtend zu machen*. Gebrannter Stückkalk wird mit einer zum Hydratisieren nicht genügenden Menge W. in geschlossenen Gefäßen zusammengebracht. Durch das Lösen des Kalkes entsteht so viel Wärme, daß ein Teil des W. verdampft wird; der Dampf dringt bis in das Innere der porösen Stücke von gebranntem Kalk und wird von den inneren Teilen aufgenommen. Das hierbei entstehende körnige Erzeugnis muß vor seiner Verwendung gemahlen werden.