Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 24. 11. Dezember.

Apparate.

Gustav Barthel, *Verbrennungsofen mit Benzinheizung.* Vf. hat auf dem Prinzip des bewährten BARTHEL'schen Bezinbrenners „Kryolith" einen Verbrennungsofen mit Benzinheizung konstruiert. (Chem.-Ztg. 25. 820. 25/9.) WOY.

Fr. Lentz, *Chloroformextraktionsapparat für Flüssigkeiten.* Vf. giebt eine Abbildung eines von ihm konstruierten App., der den Vorzug hat, dafs er mit Leichtigkeit herzustellen ist, wenn man nur einigermafsen Glas blasen kann. (Chem.-Ztg. 25. 820. 25/9.) WOY.

H. Koch, *Kontinuierlich wirkender Schwefelwasserstoffapparat.* Vf. beschreibt einen App., der aus einer unten tubulierten, hochstehenden Säuredruckflasche mit 8—10 l Schwefelsäure von 15° Bé. und einem Bleikasten von 32 cm Seitenlänge besteht, für 15 kg Schwefeleisen genügend. Da die S. schneller verbraucht wird wie das Schwefeleisen, und die Salzlsg. vor jeder Neufüllung fortgeschafft werden mufs, so bewirkt Vf. letzteres durch ein am Boden des Entwickelungsgefäfses eingeführtes Heberrohr. Der App. kann geruchlos entleert und gefüllt werden. (Chem.-Ztg. 25. 873—74. 9/10.) WOY.

W. Pfanhauser jr., *Die voltametrische Wage.* Als Ampèrestundenzähler, besonders aber zur Innehaltung bestimmter bei Elektroplattierungen abzuscheidender Silbermengen, dient eine Wage, an deren einem Schenkel eine Kupferplatte frei in einer Kupfervitriollsg. hängt. Die Platte dient als negativer Pol. Die Wage wird mit der in der Fl. befindlichen Platte tariert, darauf wird auf den einen Wagbalken ein Gewicht aufgelegt, welches einer bestimmten Menge Ampèrestunden entspricht, und der Strom wird hindurchgeschickt. Sobald das Gewicht des niedergeschlagenen Kupfers dem aufgelegten Gewichte gleich geworden ist, hebt sich der eine Wagebalken, wodurch ein Kontakt in einem elektrischen Läutewerk hergestellt wird (DRP. 120 843). (Z. f. Elektrochemie 7. 923—24. 10/10.) BODLÄNDER.

Janke, *Ein kombinierter Extraktionsapparat.* Durch *a* (Fig. 48) wird das Gefäfs *A* mit der zu extrahierenden Substanz beschickt, welche in dem vertikal zu legenden App. getrocknet wird. In *b* wird als Filter fettfreie und trockene Baumwolle eingeführt. *B* ist die Ätherdampfröhre, *C* die Ablaufröhre. Dieser App. hat den Vorteil, dafs durch ihn in einer abgewogenen Probe von Schmalz, Fett, Margarine, Butter, ja selbst Milch, Trockensubstanz, Caseïn, Salze, NaCl und Zucker bestimmt werden können. Das Gefäfs fafst bequem 20 g Butter oder 25 g Gewürzpulver. (Z. f. angew. Ch. 14. 1030 und 1138. 8/10. und 5/11. Bremen.) WOY.

H. Zöpfchen, *Kleinere Laboratoriumsmitteilungen. — 1. Filterveraschung im Sauerstoffstrome.* Vf. erreicht sehr schnelle Veraschung durch Benutzung eines ROSE'schen Tiegels von Porzellan oder besser Platin, durch dessen Deckelöffnung man einen vorher einzustellenden langsamen Sauerstoffstrom eintreten läfst. —

2. Vorrichtung zum Filtrieren. Hat man häufig Ndd., die leicht trübe laufen, mittels der Luftpumpe zu filtrieren, so verwendet man statt der Filtrierflaschen, deren Inhalt schlecht quantitativ zu entleeren ist, mit Vorteil einen Cylinder aus starkem Glase, der sich unten verjüngt und in einen gut eingeschliffenen Glashahn endet. Das Ansatzrohr, welches zur Pumpe führt, ist im oberen Teile schief angeschmolzen. Das eventuell trübe Filtrat entleert man nach Aufheben des Vakuums in das Becherglas, in dem die Fällung stattfand. Der App. ist durch MAX KAEHLER & MARTINI-Berlin zu beziehen. (Chem.-Ztg **25**. 1008.) WOY.

Henri Moissan, *Beschreibung eines neuen Ofens mit Knallgasgebläse.* In der Einleitung berichtet der Vf. über die Litteratur des Gebläseofens und beschreibt dann einen von ihm zur Unters. der Löslichkeit des Kohlenstoffs in schmelzenden Metallen konstruierten Heizofen mit Knallgasgebläse. Der Ofen und der äufsere Tiegel bestehen aus gebranntem Kalk, seine Konstruktion ergiebt sich aus der Fig. 49. Die Mafse sind: 14 cm Höhe, 12 cm äufserer Durchmesser. Der Kalktiegel ist 3,5 cm

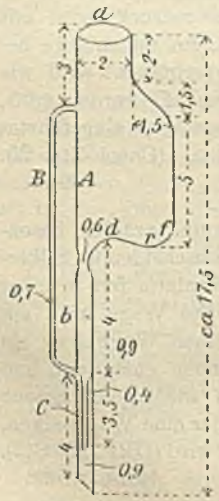


Fig. 48.

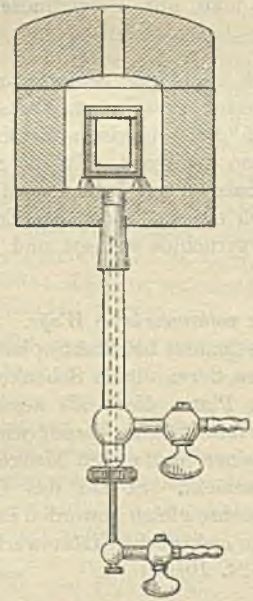


Fig. 49.

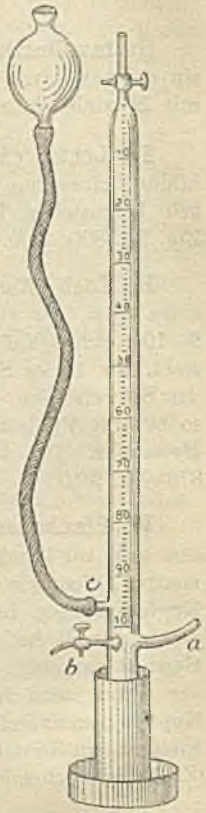


Fig. 50.

weit, 4 cm hoch und hat eine Wandstärke von 2—3 mm. Die Flamme umhüllt den Tiegel vollständig. Im Inneren des Kalktiegels befindet sich ein Graphittiegel, welcher sich mit schwacher Reibung dem Kalktiegel anpafst, so dafs der Kohlentiegel mit der Flamme nicht in Berührung kommt. Mit dem Ofen konnten Metalle auf 1800° in Ggw. von Kohlenstoff erhitzt werden. Hebt man den Ofen vor Feuchtigkeit geschützt auf, so kann er mehrmals gebraucht werden.

Die mit diesem Ofen vorgenommenen Verss. ergaben häufig einander widersprechende Resultate, da bei den Verss. das Schmelzen des Metalls, wenn nicht eine ganz konstante Temperatur erzielt wurde, je nach den Verhältnissen in einer oxydierenden oder in einer reduzierender Atmosphäre erfolgte. (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 289—98. November.) HESSE.

G. Oddo, *Über ein neues Azotometer, welches mit der Sprengel'schen Pumpe verbunden werden kann.* Das in der Figur 50 abgebildete Azotometer soll zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen bei der Verbrennung dienen. Durch *c* tritt die Kalilauge aus der Kugel in das graduierte Rohr und umgekehrt. Der Hahn *b* dient dazu, das Quecksilber herauszulassen. Bei *a* soll der Stickstoff eintreten. Zwischen *a* und dem Verbrennungsrohre wird die SPRENGEL'sche Pumpe eingeschaltet. Bei dieser Anordnung können die Vorteile zweier bekannter Verf. bei der Stickstoffbest. miteinander vereinigt werden. (Gaz. chim. ital. 31. II. 215—17. [30/5.] Bagliari. Univ. Istit. di Chim Gen.) FROMM.

Organische Chemie.

W. Ipatjew, *Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen.* Bei der Zers. organischer Substanzen durch Hitze hat man zu unterscheiden zwischen reinen pyrogenetischen Zersetzungen, welche ausschliefslich unter dem Einflufs der Wärme vor sich gehen, und pyrogenetischen Kontaktzersetzungen, bei welchen die Ggw. bestimmter Körper (Metalle, Metalloxyde etc.) erforderlich ist. Die Wirkung der „Kontaktsubstanzen" besteht in diesem Fall in einer Herabsetzung der Zersetzungstemperatur u. bedingt demgemäfs Änderungen in der qualitativen und quantitativen Zus. der Zersetzungsprodd. — Bei den folgenden Verss. über die *pyrogenetische Zersetzung von wasserfreiem Äthylalkohol* war der App. wie folgt angeordnet: Der A. wurde in einem Kolben zum Sieden erhitzt; die Dämpfe durchstrichen ein auf dem Verbrennungsofen erhitztes Rohr, passierten dann einen grofsen, mit W. gekühlten Kolben, hierauf einen Rückflufskühler und ein Schlangenrohr, dann zwei mit Eis u. Kochsalz gekühlte Vorlagen; die nicht kondensierten Gase wurden durch Brom geleitet und schliefslich in einem Gasometer aufgefangen. Vor dem Beginn des Vers. wurde die Luft aus dem Kolben durch Alkoholdampf, aus dem Rohr durch CO_2 verdrängt. Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers von LE CHATELIER bestimmt. — *Zersetzung des Alkohols in einem schwer schmelzbaren Glasrohr.* Bei 700° ging der Alkohol noch fast unverändert über; die Zers. begann bei 800° und wurde bei 820—850° sehr lebhaft. — Um die Verss. vergleichbar zu machen, wurde die Geschwindigkeit so geregelt, dafs in der Stunde gegen 150 g A. überdestillierten. — Bei 800—820° wurden von 140 g A. 50 g zers.; der gröfsere Teil des A. war in *Acetaldehyd* (9 g) und H, der Rest in *Äthylen* und W. zerfallen; ein Teil des Aldehyds hatte sich in *Kohlenoxyd* und *Methan* zers. — Bei 820—830° zerfiel etwa $^1/_5$ des A. in C_2H_4 und H_2O, $^4/_5$ spalteten sich in Acetaldehyd und H. Nur $^1/_3$ des Aldehyds blieb bei dieser Temperatur unverändert, der Rest zerfiel in CH_4 und CO. — Je höher die Temperatur gesteigert wird, desto gröfser ist die Menge des primär entstehenden Aldehyds, desto stärker aber auch die sekundäre Zers. des letzteren; mithin werden sich die Anteile von H, CO u. CH_4 in dem entstandenen Gasgemisch immer mehr ausgleichen. Umgekehrt wird die Menge des unzers. bleibenden Aldehyds, sowie der Prozentgehalt an H im Gasgemisch mit sinkender Temperatur anwachsen. — Die B. von Aldehyden beim Durchleiten der Dämpfe von Äthern durch glühende Röhren ist zwar schon mehrfach beobachtet worden; der Verlauf dieser Zers. ist jedoch noch nicht aufgeklärt, u. die B. von Aldehyd aus A. nicht dadurch zu erklären, dafs sich der A. primär zum Äther, $(C_2H_5)_2O$, anhydrisiert, welcher dann in CH_4 und $CH_3 \cdot COH$ gespalten wird. Das Auftreten von Äthylenkohlenwasserstoffen unter den Zersetzungsprodd. der Äther weist vielmehr darauf hin, dafs ein Teil der Äther im Sinne der Gleichung:

$$(C_nH_{2n+1})_2O = (C_nH_{2n})_2 + H_2O$$

zerfällt. — Die *Zersetzung des Äthylalkohols durch ein glühendes Platinrohr* erfolgt im wesentlichen wie im Glasrohr, aber scheinbar bei einer niedrigeren Temperatur. In einem 80 cm langen Pt-Rohr, welches die Flammen direkt berührten, wurden von 100 g A. 70 g zers., und zwar 10 g in C_2H_4 und H_2O, 60 g in Aldehyd und H; isolieren liefsen sich nur 5 g Acetaldehyd, der Rest war in CO u. CH_4 zerfallen. — Als das Rohr auf einer eisernen Rinne erhitzt wurde, zers. sich von 145 g A. 52 g, davon 8 g in C_2H_4 und W., der Rest in Aldehyd und H; erhalten wurden 6 g Aldehyd. — Lag das Pt-Rohr in einem auf 780° erhitzten Fe-Rohr, so wurden von 117 g A. 87 g zers. unter B. von 9—10 g Aldehyd; nebenher entstanden minimale Quantitäten Oxymethylen.

Beim Durchleiten der Dämpfe von Alkoholen durch ein glühendes *eisernes* Rohr liegt die Zersetzungstemperatur bedeutend niedriger, und ist demzufolge die Ausbeute an Aldehyd wesentlich gröfser (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 596; C. **1901**. I. 826). — W. zers. sich für sich bei 1000°, in einem eisernen Rohr jedoch schon bei 620—660°; das äthylierte W., der A., zers. sich für sich bei 800°, im Eisenrohr bereits gegen 660°. Während aber die Zers. des W. durch Metalle eine umkehrbare, begrenzte Rk. darstellt, ist dies bei den Alkoholen nicht der Fall: hier bleibt die Menge des Metalls unverändert, wieviel A. auch mit seiner Hilfe zers. wird. Das Metall wirkt hier lediglich als *Erreger der pyrogenetischen Reaktion.* — Von zahlreichen Metallen, welche auf letztere Fähigkeit geprüft wurden, erwies sich, neben dem Eisen, besonders das *Zink* wirksam. Bei 660° zers. es von 170 g A. 144 g unter B. von 32 g Aldehyd; bei 620—650° stieg die Ausbeute an letzterem sogar auf 80% der Theorie. — Nimmt man an Stelle der in diesen beiden Fällen verwendeten Zinkstäbe gut gereinigten *Zinkstaub*, so wird der Charakter der Zers. ein ganz anderer. Bereits bei 550° spaltete sich die Hälfte des zers. A. (40 g von 134 g) in Äthylen u. W.; der Rest zerfiel in Aldehyd, bezw. CO + CH_4, und H; da der Zinkstaub W. energisch unter B. von H zerlegt, so enthielt das Gasgemisch 88,7% an letzterem, neben nur 4,3% CO und 5,7% CH_4. — Jahn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 987) hat beim Überleiten von Alkoholdampf über Zinkstaub bei 300—350° hauptsächlich Äthylen und W., bei dunkler Rotglut H, CO und CH_4 erhalten. — Als das Zink durch *Messing* (33% Zn + 67% Cu) ersetzt wurde, lieferten 143 g A., von welchen 53 g zers. wurden, bei 660° 38 g Acetaldehyd; in einem zweiten Fall wurden bei 650° von 144 g A. 49 g zerlegt; davon waren 5 g in Äthylen und W. zerfallen; es waren gegen 37 g Aldehyd und nur 5 g CO + CH_4 entstanden. — Bei der angewandten Temperatur hatte sich ein Teil des Zn aus dem Messing verflüchtigt. — Bei der *Zersetzung des Äthyläthers durch Zink* mufste die Temperatur auf 750° gesteigert werden; hierbei wurden von 145 g Ä. 33 g zerlegt, wobei gegen 10 g Acetaldehyd und 3 g Äthylen entstanden; das Gasgemisch hatte die Zus. 11,7% H + 16,6% CO + 56,0% CH_4 + 18,3% *Äthan.*

Von den Metallen haben nur diejenigen, welche leicht W. zers., mithin auch leicht oxydierbar sind, andererseits sich aber auch leicht reduzieren lassen, die Fähigkeit, als Erreger pyrogenetischer Rkk. zu wirken, bezw. bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur den Zerfall des A. unter B. gröfserer Mengen von Aldehyd einzuleiten. Der Verlauf der Zers. in dieser Richtung wird durch die Gleichungen:

$$C_2H_5 \cdot OH = C_2H_4 + H_2O;$$
$$Me^{II} + H_2O = Me^{II}O + H_2;$$
$$Me^{II}O + C_2H_5 \cdot OH = CH_3 \cdot CHO + Me^{II} + H_2O$$

wiedergegeben. — Andererseits scheinen gewisse Metalle den Alkoholen bei hohen Temperaturen direkt Wasserstoff zu entziehen, wobei Aldehyde und Metallhydrüre entstehen, welche ihrerseits weiter in H und Metalle zerfallen. Diese Fähigkeit zur intermediären B. von Hydrüren scheint das *reduzierte Nickel*, welches neuerdings

von SABATIER u. SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 210. 566; C. **1901**. I. 501. 817) vielfach als Hydrierungsmittel, z. B. zur Darst. von Hexahydrobenzol aus Bzl. + H, verwendet worden ist, in hervorragendem Maſse zu besitzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3579—89. 9/11. [8/10.] Chem. Lab. d. Artillerieakademie. St. Petersburg.) STELZNER.

Adolf Baeyer u. Victor Villiger, *Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. (Zweite Mitteilung.)* Die Vff. berichtigen zunächst zwei Angaben der ersten Mitteilung (S. 973). 1. Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung, wie Amylen, Menthen, besitzen entgegen der früheren Vermutung kein Salzbildungsvermögen. Die mit Ferricyanreagens nach einiger Zeit gebildeten Häute verdanken ihre Entstehung offenbar der B. von Oxydationsprodd., welche dann Oxoniumsalze bilden. 2. Die Angabe, daſs zur Bildung des salzsauren Dimethylpyrons Zeit erforderlich sei, ist zu streichen. Beim Eintrocknen einer wss. Lsg., welche Dimethylpyron und Salzsäure in molekularem Verhältnis enthielt, erhielten die Vff. das Chlorhydrat ohne Beimengung unverbundenen Dimethylpyrons. Das salzsaure Dimethylpyron ist in verd. wss. Lsg., wie die kryoskopische Unters. ergab, vollständig hydrolysiert, existiert dagegen unzers. bei Ggw. einer genügenden Menge 10%iger Salzsäure.

Zur Oxoniumtheorie teilen die Vff. mit, daſs *salzsaures Dimethylpyron* mit PCl_5 und mit $CH_3 \cdot CO \cdot CCl$ nicht reagiert, wodurch die von WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3309) angenommene Konstitutionsformel (siehe nebenstehende Formel) ausgeschlossen wird.

Ferner wird gezeigt, daſs die schwächsten Stickstoffbasen, die Nitrile, in bezug auf die Fähigkeit, Salze zu bilden, die gröſste Ähnlichkeit besitzen mit denjenigen Sauerstoffverbb., welche die geringsten basischen Eigenschaften aufweisen, wie z. B. primäre Alkohole u. höhere Ätherarten. Die Nitrile zeigen ihren basischen Charakter schon durch ihr Verhalten gegen Salzsäure. Benzonitril löst sich in starker Salzsäure und wird daraus durch W. unverändert gefällt. Mit Ferrocyan-, Ferricyan- und Kobalticyanwasserstoff geben die Nitrile schön krystallisierende Verbb., welche den entsprechenden Salzen der Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone etc. ganz ähnlich sind. Es sind daher die Sauerstoffverbb. mit derselben Berechtigung wie die Nitrile als schwache Basen zu bezeichnen.

Zum Schlusse bemerken die Vff., daſs sie dieses Arbeitsgebiet nicht für sich reserviert sehen wollen, sondern daſs ihnen die Bearbeitung von anderer Seite erwünscht ist.

Propionitril, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$, giebt mit Ferri- und mit Kobalticyanwasserstoff verfilzte Nadeln. — *Normalbutyronitril*, $C_3H_7 \cdot CN$, giebt mit Ferrocyanwasserstoff Blätter und Nadeln, mit Ferri- und Kobalticyanwasserstoff Nadeln. — *Valeronitril*, $C_4H_9 \cdot CN$, giebt mit Ferro- und Ferricyanwasserstoff Blätter, mit Kobalticyanwasserstoff Nadeln. — *Capronitril*, $C_5H_{11} \cdot CN$, giebt mit Ferrocyanwasserstoff Nädelchen, mit Ferri- und Kobalticyanwasserstoff Nadeln und Stäbchen. — *Benzylcyanid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, giebt mit Ferricyanwasserstoff Nadeln und Stäbchen, mit Kobalticyanwasserstoff Nadeln. — *Benzonitril*, $C_6H_5 \cdot CN$, giebt mit Ferricyanwasserstoff Täfelchen, mit Kobalticyanwasserstoff die *Verbindung* $2C_7H_5N + H_3Co(CN)_6 + H_2O$. — Die von HENKE (LIEBIG's Ann. **106**. 280) beschriebenen Gold- und Platinverbb. des *Propionitrils* und *Benzonitrils* sind nach den Vff. aus der Litteratur zu streichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3612—18. 9/11. [30/10.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) PRAGER.

K. Krassusky, *Zur Frage über die Struktur des Isobutylenchlorhydrins.* (Eine

Antwort an Herrn ARTHUR MICHAEL.) Auf die Publikation von A. MICHAEL über die isomeren *Isobutylenchlorhydrine* (S. 679) macht Vf. darauf aufmerksam, dafs er schon früher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33.** 1; C. **1901.** I. 995) festgestellt hat, dafs dem *Isobutylenchlorhydrin* wegen seines Verhaltens zu entwässerter Oxalsäure die Formel $(CH_3)_2 : C(OH) \cdot CH_2Cl$ zukommt. In vorläufigen Mitteilungen hat Vf. dies bereits 1899 (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31.** 668) u. 1900 (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32.** 84) publiziert. Die Methode der Wasserentziehung (durch P_2O_5) ist für solche Konstitutionsbestimmungen schon 1874 durch HENRY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7.** 70) angewendet worden. In betreff seiner früheren Arbeit korrigiert Vf. das Ref. (im C. **1901.** I. 995) dahin, dafs er durch die Wasserabspaltung aus Isobutylenchlorhydrin 78% an gemischten Chlorisobutylenen, C_4H_7Cl, bekommen hat, u. nicht an reinem Chlorisobutylen, $CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2Cl$.

Vf. hebt ferner hervor, dafs MICHAEL bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an *Isobutylenoxyd*, $(CH_3)_2 \cdot \overset{O}{\overbrace{CH \cdot CH_2}}$, übersehen hat, dafs bei dieser Rk. sich auch Unterchlorigsäureester, $(CH_3)_2 \cdot C(OCl) \cdot CH_3$, u. $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OCl$, bilden können. Durch intermediäre B. des zweiten Esters erklärt Vf. das Auftreten von Isobutylaldehyd bei dieser Rk. (vergl. SCHMIDT und GOLDBERG, J. pr. Chem. [2] **19.** 393; **24.** 107). Wird fortgesetzt. (J. pr. Chem. [2] **64.** 387—93. 19/10. [16. u. 29/9.] St. Petersburg. Univ.) RASSOW.

W. G. Mixter, *Über die Bestimmung der Dissociations- u. Verbrennungswärme von Acetylen, Äthylen und Methan.* Vf. fand als mittleren Wert für die molekulare Zersetzungswärme des Acetylens 53300 Cal., für die des Methans 19000 Cal. bei konstantem Volum und 18420 Cal. bei konstantem Druck und als mittleren Wert für die molekulare Verbrennungswärme des Acetylens 311700 Cal., bezw. 312900 Cal. bei konstantem Volum und 313800 Cal. bei konstantem Druck und für die des Äthylens 344600 Cal. bei konstantem Volum u. 345800 Cal. bei konstantem Druck. Die Werte für die molekulare Zersetzungswärme des Äthylens schwankten sehr; der beste Wert war 11200 Cal. bei konstantem Volum und 10600 Cal. bei konstantem Druck. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **12.** 347—57. Sheffield. Lab. d. Yale Univ.) DÜSTERBEHN.

J. U. Nef, *Dissociationsvorgänge bei den einatomigen Alkoholen, Äthern und Salzen.* Auf Grund der in den letzten Jahren gesammelten Erfahrungen (LIEBIG's Ann. **298.** 202; **308.** 264; **309.** 126; **310.** 316; C. **98.** I. 181; **99.** II. 933. 958; **1900.** I. 855) lassen sich folgende Vorgänge bei der Dissociation der primären und sekundären Alkohole, sowie deren Salzen und Äthern erwarten: 1. Das durch Dissociation derselben gebildete Alkyliden kann für Alkylierungszwecke nutzbar gemacht werden, d. h. es kann Ammoniak, Amine, Benzol, Malonsäureester u. a. unter Addition aufnehmen. 2. Das Alkyliden wird unter günstigen Bedingungen durch intramolekulare Alkylierung (LIEBIG's Ann. **318.** 1; C. **1901.** II. 805) in ein Olefin oder ein Trimethylen direkt übergehen. 3. Das Alkyliden kann schon vorhandenes oder durch Dissociation entstandenes W., bezw. Metallhydroxyd zersetzen, wobei zunächst Wasserstoff und ein Aldehyd oder Keton entstehen; diese gehen dann wohl zum Teil in Kondensationsprodd. über. Die Aldehyde können natürlich auch mit dem vorhandenen W. oder Metallhydroxyd weiter reagieren und schliefslich in Wasserstoff und die entsprechenden Fettsäuren übergehen.

Diese Erwartungen haben sich in jeder Hinsicht erfüllt, und an der Hand des gewonnenen thatsächlichen Materials lassen sich alle bis jetzt bekannten Rkk. der Alkohole und Äther in äufserst einfacher Weise erklären.

I. Alkylierungsversuche mit den Natriumalkoholaten. a. Die Alkylierung der Amine; i-Butyl- und i-Amylanilin. Die Salze der primären u.

sekundären Alkohole $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}>CHOM$ (M = K, Na, Ca, Ba, Zn) besitzen niedrige Dissociationspunkte (180—250°), während die entsprechenden freien Alkohole erst bei viel höherer Temperatur (400—600°) dissociieren. Deshalb sind die Salze viel weniger beständig als die Alkohole selbst; die durch Dissociation derselben sich bildenden Alkylidene verbrennen freiwillig an der Luft, während sich die freien Alkohole und Äther von selbst äufserst langsam, bei Ggw. von Platinschwamm oder eines Enzyms rasch entzünden. Im Gegensatze dazu sind die Salze der tertiären Alkohole viel beständiger als die entsprechenden freien Alkohole, sie besitzen also höheren Dissociationspunkt; die tertiären Alkohole haben zwar einen niedrigen Dissociationspunkt, aber analog dem dissociierten Salmiak vereinigen sie sich zuweilen wieder beim Abkühlen.

Hiernach ist zu erwarten, dafs sich beim Erhitzen eines alkylierbaren Körpers wie Anilin oder besser noch eines acylierten Anilins mit dem Na-Salz eines primären oder sekundären Alkohols bis auf dessen Dissociationspunkt (250°) alkylierte Aniline und Ätznatron bilden werden:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot H + NaOCH<\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix} = C_6H_5\cdot NH\cdot H + >CRR_1 + NaOH =$$
$$C_6H_5\cdot N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>CRR_1 + NaOH.$$

Interessant ist dabei die Thatsache, dafs sich bei diesen Rkk. nur monoalkylierte Aniline bilden. So erhält man aus Natriumäthylat u. Anilin, resp. Acetanilid oberhalb 250° Äthylanilin, aus Natrium-i-amylat u. Acetanilid i-Amylanilin, aus Natrium-i-butylat und Acetanilid i-Butylanilin. Bemerkenswert ist, dafs Natrium-, bezw. Kalium-i-amylat mit Anilin bei Ggw. von Kali- oder Natronkalk auf 250—290° erhitzt, nur Wasserstoff und i-Valeriansäure, aber kein i-Amylanilin liefert.

b. Die Alkylierung der Fettsäuren. Behandelt man Silberacetat mit Jodäthyl, so vereinigt sich das durch Dissociation gebildete Äthyliden mit der durch Umsetzung des Silberacetats mit HJ gebildeten Essigsäure zu Essigester:

$$CH_3COOAg + \begin{matrix}H\\J\end{matrix}>CH\cdot CH_3 = CH_3CO_2HAgJ + >CH\cdot CH_3 =$$
$$CH_3\cdot CO_2\begin{matrix}\\H\end{matrix}>CH\cdot CH_3 + AgJ,$$

weil das in der Essigsäure vorhandene saure Wasserstoffatom $CH_3COO\cdot H$ dissociationsfähiger ist als die drei anderen. Ein ganz anderes Resultat erzielt man jedoch, wenn Äthyliden, bezw. Alkyliden unter Bedingungen frei wird, unter denen nur die Acetylgruppe der Essigsäure vorhanden ist, wie z. B. bei der Behandlung von Äthylacetanilid mit Natriumalkoholat bei 150—220°. Da das durch Dissociation gebildete Alkyliden nicht mit Äthylanilin reagiert, und da auch die H-Atome des Acetyls dissociationsfähig sind, so tritt folgende Rk. ein:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}>N\cdot CO\cdot CH_2\cdot H + \begin{matrix}NaO\\H\end{matrix}>C<\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix} \longrightarrow$$
$$NaOH + \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}>C< + H\cdot CH_2\cdot CO\cdot N<\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix} =$$
$$NaOH + \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\CH_2\cdot CO_2Na\end{matrix} + NH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix},$$

d. h. es entsteht eine monoalkylierte Essigsäure. Vf. giebt Vorschriften zur Darst. von n-Buttersäure, i-Butylessigsäure, i-Amylessigsäure aus Äthylacetanilid u. Natriumäthylat, -i-butylat, resp. -i-amylat.

c. Die Einwirkung von Natrium-i-amylat auf Formäthylanilin. Die Thatsache, dafs man mittels Alkyliden ein Acetyl alkylieren kann, läfst erwarten

dafs in ähnlicher Weise andere Acylgruppen, wie Formyl-, Propionyl-, Butyrylgruppen alkyliert werden können. In dieser Richtung angestellte Verss. haben aber ergeben, dafs es z. B. nicht gelingt, das i-Valeryläthylanilin mittels Natrium-i-amylat in die disubstituierte Essigsäure, die α-Isoamyl-i-valeriansäure überzuführen; es entstehen vielmehr bei 200° neben i-Valeriansäure, Amylalkohol und Äthylanilin nur Decylalkohol und Decylglykol.

Entsprechende Verss. mit Butyryl-, i-Butyryl- und i-Valeryläthylanilin und Natriumäthylat führen gleichfalls nicht zu alkylierten Derivaten derselben; dagegen gelang zufällig die Alkylierung der i-Buttersäure mittels Diphenylmethylens (aus Natriumbenzhydrol).

Bei der Einw. von Natrium-i-amylat auf Formyläthylanilin sind ganz eigentümliche Resultate erhalten worden, von denen die wesentlichsten folgende sind:

1. Natriumamylat zersetzt sich in amylalkoholischer Lsg. bei 300—330° unter B. von Valeraldehyd und Wasserstoff:

$$2C_4H_9CH_2ONa = C_4H_9\cdot CH:O + Na_2O + 2H + C_4H_9\cdot CH<.$$

2. Der nach 1. gebildete Valeraldehyd wird durch das i-Amyliden durch Alkylierung in α-Isoamylvaleraldehyd:

$$(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH< + H<\begin{matrix}CH\cdot CH:O\\CH(CH_3)_2\end{matrix} = (CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2<\begin{matrix}CH\cdot CH:O\\CH(CH_3)_2\end{matrix}$$

übergeführt, aus dem durch Reduktion durch den freiwerdenden Wasserstoff α-isoamylierter i-Amylalkohol, d. h. BORODIN's, resp. GUERBET's Decylalkohol, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2<\begin{matrix}CH\cdot CH_2OH\\CH(CH_3)_2\end{matrix}$, entsteht.

3. Valeraldehyd wird bei Ggw. von Alkali auch durch Aldolkondensation in Valeraldol übergeführt, woraus je nach den Umständen durch Wasserabspaltung *α-Isopropyl-β-isobutylakroleïn*, $(CH_3)_2CH\cdot C<\begin{matrix}CH:O\\CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$, oder durch Aufnahme naszierenden Wasserstoffs *α-Isobutyl-β-isopropyltrimethylenglykol*, d. h. *1,3-Decylglykol* entstehen kann.

4. Der Valeraldehyd wird ferner zum Teil durch das vorhandene Alkali unter H-Entw. in i-Valeriansäure:

$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:O + NaOH = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2Na + 2H$$

übergeführt.

5. Ist nun gleichzeitig auch Formyläthylanilin vorhanden, so tritt zwischen ihm und dem sich nach 3. bildenden Decylglykol folgende Rk. ein:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2OH\\(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHOH\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2OH\\(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot C<\end{matrix} +$$

$$H\cdot \overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot N<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2OH\\(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot \underset{H}{C}—CO—N<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} + H_2O =$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2OH\\(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH\end{matrix} + \begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix},$$

es findet also eine Alkylierung des Formyls statt, indem das bei der Dissociation des Decylglykols sich bildende Methylenderivat eine Oxysäure, $C_{11}H_{22}O_3$, und Äthylanilin liefert. Das sich aus dieser durch Wasserabspaltung bildende Lakton, $C_{11}H_{20}O_2$, ist somit als *1-Isobutyl-2-isopropylbutyrolakton* anzusehen, was besonders noch durch die Überführung der Oxysäure in *i-Propyl-i-butylbernsteinsäure* bewiesen wurde.

II. Die Dissociation der Natriumalkoholate allein oder bei Gegenwart von Kali-, bezw. Natronkalk. Da die Salze der primären u. sekundären

Alkohole beim Erhitzen auf 250—350° vollständig dissociieren, so war es wichtig, nachzuweisen, dafs hierbei durch Umlagerung des primär gebildeten Alkylidens Olefinbildung eintritt. Das ist thatsächlich der Fall; nebenher aber findet auch bedeutende Wasserstoffentwickelung u. bei Anwendung von Na-Salzen starke Verkohlung statt. Führt man nun den Vers. bei Ggw. von Kali- oder Natronkalk aus, so tritt kein Olefin auf, und das primäre Natriumalkoholat wird quantitativ unter Wasserstoffentwickelung in das entsprechende fettsaure Salz übergeführt.

Da die tertiären Alkohole, bezw. ihre Salze unter Wasser- oder Metallhydroxydverlust direkt in Olefine übergehen müssen, so sollten sie beim Erhitzen der Salze allein oder bei Ggw. von Kali-, bezw. Natronkalk nur Olefine liefern. Besondere Verss. haben nun ergeben, dafs das Na-Salz des tertiären Amylalkohols sehr beständig ist und sich erst beim Erhitzen auf 330—350° unter B. geringer Mengen Trimethyläthylen, von viel Sumpfgas u. Wasserstoff zersetzt. Führt man hingegen den Vers. bei Ggw. von Kalikalk aus, so entsteht kein Amylen und auch kein anderes Olefin, sondern Sumpfgas, Wasserstoff, Carbonat und Propionsäure.

Diese Rk. läfst sich folgendermafsen erklären: Das tertiäre Kaliumamylat verliert durch Dissociation nach einander 2 Mol. Methylen:

$$\begin{array}{c} C_2H_5\cdot C\cdot ONa \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot C\cdot ONa \\ CH_3 \quad H \end{array} + CH_2< = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot C\cdot ONa \\ H \quad H \end{array} + 2CH_2<.$$

Das Methylen vereinigt sich zum Teil mit dem vorhandenen KOH zu Kaliummethylat, woraus sich dann nach Dumas-Stas Ameisensäure, bezw. Kohlensäure bilden wird.

Das aus dem Amylat durch Dissociation gebildete Natriumpropylat geht unter Wasserstoffentwickelung in propionsaures Kalium über (Dumas-Stas). Der bei diesen Rkk. freiwerdende Wasserstoff wird auch in erheblicher Menge von den gleichzeitig freiwerdenden Methylenmolekülen aufgenommen, wodurch sich die grofse Menge des gebildeten Sumpfgases erklärt.

III. Über die spontane Verbrennung der Natriumalkoholate an der Luft. Da die Natriumalkoholate ganz niedrige Dissociationspunkte besitzen, so läfst sich erwarten, dafs die hieraus durch Dissociation sich bildenden Alkylidene spontan an der Luft verbrennen; dabei werden natürlich Ozon u. Wasserstoffsuperoxyd auftreten müssen. Die Beobachtungen v. Hemmelmayr's über die Oxydation der Natriumalkoholate durch den Sauerstoff der Luft (Monatshefte f. Chemie **12**. 151; C. **91**. II. 154) bestätigt der Vf. in jeder Beziehung. Er glaubt, die Kohlensäurebildung auf eine Verbrennung des dissociierten, ameisensauren Natriums zurückführen zu können, während die B. der Ameisensäure wenigstens teilweise durch die Verbrennung des aus Alkoholaten, Aldehyden und fettsauren Salzen durch Dissociation entstehenden Methylens zu erklären sei.

IV. Über das Verhalten der Natriumalkoholate gegen Benzophenon. Dafs man mittels alkoh. Kalis oder Natriummethylat andere Körper reduzieren kann, ist bekannt. Diese Rkk. sind nun folgendermafsen zu erklären: Das durch Dissociation des Alkoholats gebildete Alkyliden zers. das vorhandene Alkali unter B. eines Aldehyds (bezw. eines Ketons); dabei wird Wasserstoff frei, der auf die gleichzeitig vorhandenen Stoffe reduzierend wirkt. Der gebildete Aldehyd wird natürlich zum Teil auch durch das vorhandene Alkali unter Wasserstoffentw. in die entsprechende Fettsäure übergeführt; ein anderer Teil kann aber auch in Kondensationsprodd. des Aldehyds etc. übergeführt werden. So ergiebt Benzophenon beim Erhitzen mit Natrium-i-butylat auf 190—220° neben Benzhydrol u. anderen Verbb. die *1-Dimethyl-2-diphenylpropionsäure*, $(C_6H_5)_2CH\cdot C(CH_3)_2CO_2H$, wasserhelle Tafeln (aus Lg.), F. 134—135°, deren B. nur durch Alkylierung der ebenfalls entstehenden i-Buttersäure durch Diphenylmethylen (aus Benzhydrolnatrium) erklärt werden kann:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH \\ | \\ CO_2Na\end{matrix} + >C(C_6H_5)_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CH(C_6H_5)_2 \\ | \\ CO_2Na\end{matrix}.$$

V. Schlufsbemerkungen über das Verhalten der Salze der Alkohole. Die von BERTHELOT und Anderen gemachten Beobachtungen, dafs Kohlenoxyd mit alkoh. Kali, bezw. Natriumäthylat und -methylat, nicht aber mit Natrium-i-amylat vorwiegend ameisensaures Salz, aber auch eine sehr geringe Menge Propionsäure gäbe, sind (ihre Richtigkeit vorausgesetzt) so zu erklären, dafs sich das Kohlenoxyd mit dem durch Dissociation des Natriummethylats, bezw. -äthylats gebildeten Ätznatron zu ameisensaurem Natrium vereinigt, woraus durch spurenweise Alkylierung essigsaures, bezw. propionsaures Natrium entsteht:

$$CH_2<(CH_3\cdot CH<) + HCOONa = CH_3\cdot COONa(CH_3\cdot CH_2\cdot COONa).$$

Die Arbeiten von GEUTHER u. seinen Schülern über die Einw. von Kohlenoxyd auf Gemische von Natriumalkoholaten und fettsauren Salzen bedürfen der Revision, da nach Versuchen des Vf.'s das fettsaure Salz an der Rk. keinen Anteil zu nehmen scheint.

Vf. giebt ferner noch Erklärungen für das von DESTREM geschilderte verschiedene Verhalten der Barium- und Kalksalze der Alkohole bei der trockenen Dest., sowie für die Beobachtungen von GLADSTONE und TRIBE an Aluminiumalkoholaten.

VI. Die Dissociation der monatomigen Alkohole, bezw. deren Äther. Auf Grund der bisher gewonnenen Erfahrungen wird man beim Erhitzen der primären u. sekundären Alkohole u. ihrer Äther auf ihre Dissociationspunkte folgendes erwarten können:

1. Das Alkyliden wird das abgespaltene W. unter Freiwerden von Wasserstoff zersetzen:

$$\begin{matrix}R \\ R_1\end{matrix}>CHOH = \begin{matrix}R \\ R_1\end{matrix}>C< + OH_2 = \begin{matrix}R \\ R_1\end{matrix}>CO + H_2O$$

unter B. eines Aldehyds, bezw. eines Ketons.

2. Das Alkyliden wird zum Teil durch intramolekulare Alkylierung in ein Olefin übergehen.

3. Das Alkyliden kann zum Teil durch den nach 1. freiwerdenden Wasserstoff zu einem Paraffin reduziert werden.

4. Die nach 1. sich bildenden Aldehyde, bezw. Ketone können vorhandenes Wasser nach:

$$RCH:O + H_2O = RC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + 2H$$

zersetzen und so unter Wasserstoffentbindung in die entsprechenden Fettsäuren übergeführt werden; diese Rkk. treten aber in den meisten Fällen nur ganz untergeordnet auf.

5. Die nach 1. sich bildenden Aldehyde oder Ketone, sowie auch die nach 4. sich bildenden Fettsäuren dissociieren an und für sich in zweierlei Weise: es tritt entweder, analog wie bei den Alkoholen oder deren Salzen und bei den Alkyläthern der HNO_3, der H_2SO_4 und der Halogenwasserstoffsäuren, eine Alkylidendissociation auf, worauf dann das Alkyliden sich nach 2. und 3. umwandeln wird, oder aber es findet, und oft vorwiegend, eine stufenweise Abspaltung von Methylen (oder Homologen desselben) statt.

Im Anschlufs an diese Sätze beschreibt Vf. eine ganze Reihe von Verss., die das Angeführte beweisen sollen; ihretwegen mufs auf das Original verwiesen werden.

VII. Die Dissociation der Fettsäuren und deren Salze. Aus dem Vorhergehenden lassen sich nun folgende Vorgänge beim Erhitzen der Fettsäuren und deren Salze erwarten:

1. Dissociation, analog wie bei den Alkylhaloïden etc., in Alkyliden und Ameisensäure:

$$C_nH_{2n+1}CO_2H = C_nH_{2n}< + HCO_2H.$$

2. Eine stufenweise Abspaltung von Methylen, resp. Alkyliden:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = CH_2< + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H =$$
$$2CH_2< + CH_3 \cdot CO_2H = 3CH_2< + HCO_2H.$$

3. Eine Umlagerung eines Teils des nach 1. sich bildenden Alkylidens in ein Olefin.

4. Da Ameisensäure schon bei 169° gänzlich in CO u. H_2O zerfällt, so müssen zunächst bei der Dissociation einer Fettsäure nach 1. bei Temperaturen zwischen 400° und 600° drei dissociierte Stoffe, nämlich $C_nH_{2n}<$, CO u. H_2O vorhanden sein; das bewirkt nun, dafs das vorhandene W. teilweise vom Kohlenoxyd:

$$C:O + H_2O = CO_2 + H_2$$

und teilweise vom Alkyliden:

$$C_nH_{2n} + H_2O = C_nH_{2n}:O + H_2$$

unter Freiwerden von Wasserstoff und B. von CO_2, resp. einem Alkylidenoxyd (Aldehyd oder Keton) zers. wird.

5. Der nach 4. entstehende Wasserstoff wird dann auch einen Teil des Alkylidens, falls es aus Methylen oder Äthyliden besteht, zu Methan, resp. Äthan reduzieren.

Diese Erwartungen haben sich sämtlich erfüllt; der Vf. betrachtet aber die von ihm mitgeteilten Verss. nur als vorläufige u. sieht einstweilen von einer Diskussion der dabei erhaltenen Resultate ab.

VIII. Schlufsbemerkungen. a. Die Elektrolyse der Fettsäuren. Der elektrische Strom gehört zu den stärksten Dissociationsmitteln; deshalb findet bei der Elektrolyse der Lsg. eines fettsauren Salzes selbst bei 0° Dissociation in Alkyliden und ameisensaures Salz:

$$C_nH_{2n+1}CO_2M = C_nH_{2n} + HCO_2M$$

statt; das Alkyliden geht dann 1. namentlich bei den höheren Fettsäuren durch intramolekulare Alkylierung zum Teil in ein Olefin über, 2. nimmt es zum Teil auch Wasserstoff auf unter B. eines Alkyls C_nH_{2n+1}, woraus sich dann durch Polymerisation Dialkyl bildet, 3. alkyliert es zum Teil auch die vorhandene Fettsäure:

$$C_nH_{2n+1}CO_2H + >C_nH_{2n} = C_nH_{2n+1}CO_2C_nH_{2n+1}.$$

b. Eine ganz ähnliche Auffassung läfst sich auch auf die Oxydation der Ketone und die Beckmann'sche Reaktion, sowie auf die Bromamide der Fettsäuren bei ihrer Umwandlung (nach Hofmann) in primäre Amine anwenden.

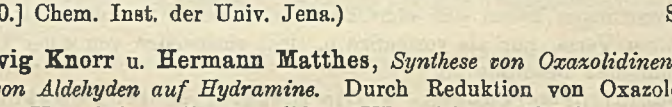
c. Die Einwirkung von Natrium auf Nitrile, bezw. i-Nitrile. Die Nitril-, sowie auch die i-Nitrilbildung aus Cyaniden und primären und sekundären Alkylhaloïden ist, wie früher gezeigt wurde, auf eine Vereinigung von HCN und Alkyliden zurückzuführen. Diese Rkk. sind natürlich umkehrbar; man wird deshalb bei der Einw. von Na auf Alkylcyanide u. -i-cyanide analoge Resultate erhalten, wie bei der Einw. von Na auf Alkylhaloïde, d. h. das durch Dissociation sich bildende H·C:N, resp. HN:C wird mit dem vorhandenen Natrium unter Wasserstoffentw. und B. von Cyannatrium, NaN:C, reagieren; das Alkyliden kann seinerseits durch Umlagerung in ein Olefin übergehen oder auch, unter Wasserstoffaufnahme, in ein Alkyl, bezw. ein Alkylhydrür übergeführt werden. Die Alkyle vereinigen sich dann natürlich durch Polymerisation zu Dialkyl. Zu gunsten dieser Auffassung spricht eine ganze Anzahl aus der Litteratur bekannter Thatsachen. (Liebig's Ann. 318. 137—230. 31/10. [30/5.] Kent Chem. Lab. d. Univ.) Helle.

André Kling, *Oxydation des Propylglykols durch oxydierende Fermente.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 905—10. 5/11. — C **99**. I. 532; **1900**. I. 280; **1901**. II. 576.) HESSE.

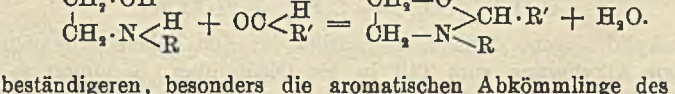
L. Maquenne, *Synthese und Eigenschaften des Links-Erythrits.* (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 399—412. November. — C. **1900**. II. 32. 425; **1901**. II. 179. 622.) HESSE.

Ludwig Knorr u. Hermann Matthes, *Über das Dimethyläthanolamin.* Das *Dimethyläthanolamin*, $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, (LADENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2408; KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1115) ist weder durch Kali, noch durch Natrium oder Bariumoxyd völlig von W. zu befreien. Man erhält diese Base leicht aus Dimethylamin u. Äthylenoxyd in Ggw. von etwas W. (Verf. von KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 910; **32**. 729; C. **97**. I. 1154; **99**. I. 985), neben kleinen Mengen von *Glykoläthern des Dimethyläthanolamins:* $N(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (Kp. 150—200°) u. $N(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (Kp_{230}. 200—230°). Völlig wasserfrei, setzen sich Dimethylamin u. Äthylenoxyd erst durch 40stündiges Erhitzen auf 150° miteinander vollständig um. Das so gewonnene reine Dimethyläthanolamin zeigt folgende Konstanten: Kp_{758}. 135° (F. i. D.); D_4^{20}. 0,8866; n_D^{20} = 1,4300; Mol.-Refraktion 26,08. — Pikrat, $C_4H_{11}ON\cdot C_6H_3O_7N_3$. Derbe Nadeln mit $^1/_2H_2O$ aus W.; schm. wasserfrei bei 96—97°; zll. in W., A. — Pikrolonat (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 914; C. **97**. I. 1154), $C_4H_{11}ON\cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Nadeln aus verd. A.; F. ca. 197° unter Zers.; zwl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3482—84. 9/11. [1/10.] Chem. Inst. der Univ. Jena.) STELZNER.

Ludwig Knorr u. Hermann Matthes, *Synthese von Oxazolidinen durch Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine.* Durch Reduktion von Oxazolen (I.) oder Oxazolinen (II.) scheinen die Oxazolidine (III.) nicht erhältlich zu sein; sie sind jedoch durch mehrstündiges Kochen äquimolekularer Mengen primärer oder sekundärer Äthanolamine und Aldehyde in Ä. über Pottasche leicht darstellbar:



Die beständigeren, besonders die aromatischen Abkömmlinge des Oxazolidins können auch durch direktes Vermischen des Hydramids mit dem Aldehyd gewonnen werden. — Die neuen Basen sind stark alkalisch reagierende, unzers. destillierbare Öle von charakteristischem Geruch; sie sind, den Aldehydammoniaken ähnlich, äufserst unbeständig und zerfallen beim Schütteln mit SS., Alkalien oder W. leicht in die Komponenten. Ihre in absolut äther. Lsg. erhältlichen Pikrate spalten sich durch



Kochen mit A. zu Hydraminpikraten auf. — Bei der Oxydation entstehen nicht die H-ärmeren Basen, sondern Oxydationsprodd. der Äthanolamine und Aldehyde. — *μ-Phenyl-N-methyloxazolidin*, $C_{10}H_{13}ON$, aus Benzaldehyd und Methyläthanolamin, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$; alkalisch reagierendes, dickfl. Öl von eigentümlichem Geruch; Kp_{748}. 240°; wird von $H_2SO_4 + CrO_3$ zu Benzoësäure und *Sarcosin*, $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$, oxydiert. — Pikrat, $C_{10}H_{13}ON\cdot C_6H_3O_7N_3$. F. unscharf 110°; geht beim Umkrystallisieren in *Methyläthanolaminpikrat* vom F. 149° über. — *μ-Phenyloxazolidin*, $C_9H_{11}ON$, aus Benzaldehyd und Äthanolamin; stark riechendes, alkal. Öl; Kp_{748}. 284°. — *μ-Phenyl-N-isobutyloxazolidin*, $C_{13}H_{19}ON$, aus Benzaldehyd und Isobutyläthanolamin; dickfl. Öl; Kp_{754}. 266—268°; wl. in W.; ll. in A., Ä. — Pikrat, $C_{13}H_{19}ON\cdot C_6H_3O_7N_3$. Hellgelber Nd.; F. ca. 110°; geht durch längeres Kochen

mit A. in *Isobutyläthanolaminpikrat* (F. 115—117°) über. — *N-μ-Dimethyloxazolidin*, $C_5H_{11}ON$, aus Methyläthanolamin u. Acetaldehyd; farblose, leicht bewegliche, alkal. reagierende, stark riechende Fl.; Kp_{758}. 109°; sehr leicht flüchtig mit Ätherdampf; polymerisiert sich bei längerem Aufbewahren zu einer braunen, zähfl. Substanz. — Pikrat, $C_5H_{11}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelber Nd.; F. unscharf 75°; wird von h. A. in Methyläthanolaminpikrat umgewandelt. — *μ-Methyloxazolidin*, C_4H_9ON, entsteht aus Äthanolamin und Acetaldehyd in schlechter Ausbeute; leicht bewegliche, wasserhelle, alkalisch reagierende Fl. von starkem Geruch; Kp_{748}. 140—142°; sehr flüchtig mit Ätherdämpfen; polymerisiert sich bei längerem Aufbewahren zu einem dicken Öl. — Pikrat. F. unscharf 75°; geht leicht in Äthanolaminpikrat vom F. 159° über. — Auch die Kondensation des Formaldehyds mit Methyläthanolamin ergiebt nur geringe Menge *N-Methyloxazolidin*, C_4H_9ON; Kp_{135}. 100°. — Pikrat, $C_4H_9ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Hellgelb; F. 152°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3484—89. 9/11. [1/10.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

M. Rudzick, *Notiz über Bromallylamin.* Der Vf. hat das von PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3191) aus 2,3-Dibrompropylamin und Alkali gewonnene *Bromallylamin*, C_3H_6BrN, in *Bromallyl-p-toluolsulfonamid*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_3H_4Br$, (F. 45—46°; wl. in kaltem Lg.) übergeführt. Durch die Alkalilöslichkeit dieser Verb. wird die Konstitution der PAAL'schen Base als Bromallylamin bestätigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3543. 9/11. [22/10.] Berlin. II. Univ.-Lab.) PRAGER.

W. Marckwald u. O. Frobenius, *Über Verbindungen aus der Äthyleniminreihe.* In früheren Mitteilungen von HOWARD u. MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2036; **33**. 765) wurde gezeigt, dafs die von GABRIEL durch Abspaltung von HBr aus Bromallylamin gewonnene und als *Vinylamin* bezeichnete Base als *Äthylenimin*, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}>NH$, anzusprechen sei. Neuerdings zeigen die Vff., dafs auch die Fähigkeit der GABRIEL'schen Base, durch Additionsrkk. in Derivate des Äthylamins überzugehen mit der Äthyleniminformel besser als mit der Vinylaminformel vereinbar sei. Ein Vergleich der GABRIEL'schen Base mit dem *Neurin*, $CH_2:CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$, zeigte, dafs die Basen sich in ihrem Verhalten charakteristisch unterscheiden. Neurin reduziert, wie alle Verbb. mit Äthylenbindung, Permanganat momentan, wogegen Äthylenimin in der Kälte beständig ist. Neurin addiert Brom schon in der Kälte, dagegen HBr erst bei sechsstündigem Erhitzen auf 160°. Umgekehrt addiert Äthylenimin kein Brom, bildet aber mit HBr schon in der Kälte Bromäthylamin. Dahingegen besteht völlige Analogie zwischen Äthylenimin und *Äthylenoxyd*, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}>O$. Dieses vereinigt sich mit HCl unter B. von $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, mit Bisulfit unter B. von isäthionsaurem Natrium. Endlich lieferte auch die Bestimmung des Brechungsexponenten der Base einen Beweis für die Äthyleniminformel. Die Molekularrefraktion berechnet sich für Äthylenimin zu 12,91, für Vinylamin zu 14,44. Gefunden wurde $M_D = 12{,}88$. Auch zwei von den Vff. neu dargestellte, der GABRIEL'schen Base nahe stehenden Verbb., das N-Methyläthylenimin, $CH_3 \cdot N<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$, und das Äthylenpiperidiniumchlorid, $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH-CH_2\end{matrix}>\begin{matrix}N\\|\\Cl\end{matrix}<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$, besitzen die ringförmige Konstitution des Äthylenimins.

Durch Erhitzen von p-Toluolsulfomethylamidnatrium, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NNa(CH_3)$, mit dem Anderthalbfachen der Theorie an Äthylenbromid auf 140° wurde *p-Toluolsulfobromäthylmethylamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, (F. 76,5°) erhalten,

welches beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 160° *Bromäthylmethylamin*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, liefert. Die Ausbeute bei diesem Verf. ist indessen gering. — Dagegen liefert Toluolsulfomethylamidnatrium mit Bromäthyl-β-naphtyläther glatt *p-Toluolsulfo-β-naphtoxäthylmethylamid*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$, (F. 109,5°); dieses kann durch Salzsäure ebenfalls glatt in Toluol, Schwefelsäure, Naphtol u. *Chloräthylmethylamin*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, gespalten werden. Das Chlorhydrat letzterer Base schmilzt bei 108—112°, das Platinsalz bei 219°, das Pikrat bei 105°. Beim Schütteln des Chlorhydrats mit Benzoylchlorid u. Natronlauge entsteht *Chloräthylmethylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Kocht man diese Verb. mit W., so lagert sie sich in das *Chlorhydrat des Benzoyläthanolmethylamins*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl$, (F. 143°) um. Diese Konstitution des Umlagerungsprod. ergiebt sich aus der Spaltung in Benzoësäure und Äthanolmethylamin beim Kochen mit Barytwasser. Auch liefert die Verb. mit salpetriger S. ein Nitrosamin. — Bei der Einw. 33 %iger Natronlauge auf salzsaures Chloräthylmethylamin entsteht *N-Methyläthylenamin*, C_3H_7N, neben einer polymeren Base, $C_6H_{14}N_2$. — *N-Methyläthylenimin* ist eine Fl. von basischem Geruch. Kp_{784}. 27,5°. $D^{19,5}$. 0,7572; $n_D^{19} = 0,3885$, also $M_D = 17,78$. In der Kälte beständig gegen Permanganat; die mit HCl neutralisierte Lsg. entfärbt Bromwasser nicht. Beim Abdampfen der salzsauren Lsg. der Base entsteht salzsaures Chloräthylmethylamin. Beim Sättigen der wss. Lsg. der Base mit SO_2 entsteht Methyltaurin. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht Äthanolmethylamin. Gegen CS_2 und gegen Oxalester verhält sich die Base indifferent. Mit Benzoylchlorid bildet sie Chloräthylmethylbenzamid, mit Benzolsulfochlorid *Chloräthylmethylbenzolsulfamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, (Nadeln, F. 65—66°). — Die neben dem N-Methyläthylenimin entstehende *polymere Base*, $C_6H_{14}N_2$, siedet bei 128—130°, sie ist gegen SS. beständig, reduziert $KMnO_4$ in alkal. Lsg. sofort und bildet ein in Salzsäure wl. Ferrocyanat, $C_6H_{14}N_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$. Das Pikrat, $C_6H_{14}N_2(C_6H_3O_7N_3)_2$, schmilzt bei 260°, das Platinsalz, $C_6H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, bei 163°.

N-β-Naphtoxäthylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$ (Nadeln, F. 47—49°), liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° *N-Chloräthylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Gelbes Öl, mäfsig l. in W. Das Chlorhydrat schm. bei 208°, das Aurochlorat bei 119—120°, das Pikrat bei 116—117°. Wird Chloräthylpiperidin einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht *Äthylenpiperidiniumchlorid*, $C_5H_{10} \cdot NCl < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$. Aus der Lsg. dieses Chlorids wird durch Alkali keine Base gefällt. Bei einstündigem Stehen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade wird das Chlorhydrat des Chloräthylpiperidins zurückgebildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3544—58. 9/11. [24/6.*] Berlin. II. Univ.-Lab.) PRAGER.

G. H. Coops, *Die Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf die wässerige Lösung von Formaldehyd.* Nach Angabe von LÖSEKANN entstehen bei der in der Überschrift genannten Rk. Chlormethylalkohol, $HO \cdot CH_2Cl$, und Oxychlormethyläther, $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$. Vf. kontrolliert diese Angabe experimentell und findet, dafs das nach LÖSEKANN bereitete Prod. ein Gemenge von Verbb. der allgemeinen Formel: $HO \cdot CH_2(O \cdot CH_2O \cdot CH_2 \cdots\cdots O \cdot CH_2)Cl$ ist. Dieses Gemenge kann aufser den von LÖSEKANN genannten Verbb. auch noch die Verb. $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ enthalten, denn es liefert bei der Behandlung mit A. drei Verbb., nämlich I., den *Methylendimethyläther* $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, Kp. 88—89° D. 0,84, und II. den *Dioxyäthyldimethyläther* $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, Kp. 102—106°, und III., das *Äthyltrioxymethylenchlorid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$, Kp_{30}. über 47°. D. 1,02. Zum Schlufs polemisiert Vf. gegen LITTERSCHEID. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 267—89. [12/3.] Utrecht. Univ. Lab. f. Org. Ch.) FROMM.

Ludwig Knorr u. **P. Rabe**, *Notiz über die Einwirkung von Formaldehyd auf Acetonylaceton.* Das aus Diacetbernsteinsäureester jetzt leicht zugängliche *Acetonylaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1219; C. **1900**. I. 1203) reagiert mit *Formaldehyd* in Ggw. von Natronlauge sehr heftig. Leitet man in das unter Kühlung gewonnene Prod. CO_2 ein, fügt konz. Sodalsg. hinzu u. nimmt das ausgeschiedene Öl in Ä. auf, so besteht die Fraktion 150—225° des Öles aus Acetonylaceton und einer *Verb.* $C_8H_{10}O_2$, welche im Gegensatz zu dem α-δ-Diketon in W. wl. und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Die durch zweimalige Dampfdestillation u. Durchschütteln mit wenig W. gereinigte Verb. $C_8H_{10}O_2$ ist eine schwach gelbliche, aromatisch riechende Fl.; Kp_{745}. 200—201° (F. i. D.); $D > 1$. Nach einiger Zeit scheidet dieselbe derbe prismatische Krystalle der gleichen Zus. ab, die, aus Lg. umkrystallisiert, bei 32° schm. — Das direkt gewonnene Öl entfärbt Brom in Chlf. momentan, wird von $KMnO_4$ viel rascher angegriffen als Acetonylaceton und liefert mit Phenylhydrazin bei 140—150° eine *Verb.* $C_{14}H_{16}ON_2$ [Zähfl. Öl; Kp_{30}. 220—225° (F. i. D.)], welche mit Schwefelsäure + $K_2Cr_2O_7$ eine rote Färbung giebt und ein Pyrazolin sein dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3489 bis 3490. 9/11. [1/10.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.) STELZNER.

A. Wahl, *Über den Nitroessigsäureäthylester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1050; s. C. **1901**. I. 1196.) Nachtrag: Der Nitroessigsäureäthylester, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, ist eine farblose, nicht charakteristisch riechende Fl., Kp_{10}. 93—95°, Kp_{25}. 105—107°, D_0^0. 1,226, D_4^{20}. 1,1992, ll. in Alkalien. — K-Salz, $C_4H_6O_4NK$, weiſse Blättchen (aus sd. A.), l. in W., wl. in sd. A., fast unl. in k. A. — Na-Salz, $C_4H_6O_4NK$, feine Nadeln (aus w. W.), swl. in sd. A. — Ag-Salz, $C_4H_6O_4NAg$, weiſses, amorphes Pulver, wl. in k. W. — Bei der Reduktion des Nitroessigsäureäthylesters entsteht Glykokoll, welches durch Überführen in γ-Phenylhydantoinsäure, F. 208—210°, (Einw. von Phenylisocyanat) charakterisiert wurde. Mit Aluminiumamalgam wird neben Äthylglykokollat der *Hydroxylaminessigsäureäthylester*, $NH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, erhalten, welcher bei Einw. von Phenylisocyanat die *Verbindung* $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, F. 85°, giebt. Aus den Reduktionsresultaten und der Synthese (l. c.) ergiebt sich unzweifelhaft die Konstitution des Nitroessigsäureäthylesters. Charakteristisch ist das NH_3-Salz (vgl. BOUVEAULT u. WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 748; C. **1900**. II. 1263). — Verss., den Nitroessigester mit Aldehyden oder Ketonen zu kondensieren, waren bisher ergebnislos. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 918—29. 5/11.) HESSE.

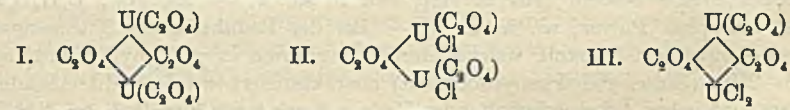
L. Bouveault u. **A. Wahl**, *Einwirkung reduzierender Agenzien auf die beiden isomeren Nitrodimethylakrylsäureester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 1211; s. C. **1901**. I. 218.) Nachtrag: Der *α-Amidodimethylakrylsäureäthylester* (l. c.) hat D_4^{20}. 0,9974. — Die Reduktion des *β-Nitrodimethylakrylsäureäthylesters* mit Na-Amalgam erfolgt nicht so glatt, wie die des α-Esters. In geringer Menge wird bei der Destillation des Reduktionsprod. auch α-Amidodimethylakrylsäureester erhalten, die Hauptmenge zers. sich. Wird aber das primär entstehende Reduktionsprod. des β-Esters in äther. Lsg. mit Phenylisocyanat versetzt, so entsteht unter Erhitzung der Phenylharnstoff einer Hydroxylaminverb. von der Formel I. oder II.,

I. $CH_2{:}C(CH_3)-CH(NH \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ II. $CH_2{:}C(CH_3HO \cdot N-CO \cdot NH \cdot C_6H_5)-CH$

F. 128°. Der β-Nitrodimethylakrylsäureäthylester wird also zu dem *Hydroxylaminderivat*, $CH{:}C(CH_3) \cdot CH(NH \cdot OH)(CO_2C_2H_5)$, reduziert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3 **25**. 910—18. 5/11.) HESSE.

Volkmar Kohlschütter, *Über Oxalouranoverbindungen.* (Vgl. KOHLSCHÜTTER u. ROSSI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1472; C. **1901**. II. 190.) Oxalsäure bildet mit Metallen gewisse Salze, in denen die wesentlichen Eigenschaften des Metalles, sowie der S. verändert sind. Viele der als Doppeloxalate aufgefafsten Körper dürften sich als komplexer Natur erweisen. Oxalsäurehaltige Verbb. des vierwertigen Urans, welche Verf. und ROSSI (s. o.) früher beschrieben haben, dürften in diese Klasse zählen, was schon daraus hervorgeht, dafs in diesen Verbb. die leichte Oxydierbarkeit des Urans in seiner niederen Oxydationsstufe gänzlich verschwunden ist. Es konnte durch die vorliegenden Untersuchungen eine kontinuierliche Reihe von Verbb. festgestellt werden, welche sämtlich Oxalsäureester in festerer Bindung mit dem Metall enthalten und daher als *Oxalouranoverbindungen* bezeichnet werden. Alle diese Verbb. sind gegen Luftsauerstoff beständig, manche müssen längere Zeit mit verd. HNO_3 oder gar mit Königswasser gekocht werden, ehe sie als Uranylnitrat in Lsg. gehen. Alkalien u. Alkalicarbonate zers. diese Verbb. unter B. von Uranohydroxyd.

Wird eine Uranochloridlsg. mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, so entsteht ein weifsgrauer Nd. des sauren Oxalats, $U_2(C_2O_4)_4 \cdot C_2O_4H_2$, welcher licht- und luftbeständig ist, aber durch verd. SS. in das grüne Uranooxalat, $U(C_2O_4)_2$, die Hauptverb. der ganzen Reihe verwandelt wird. B., Beständigkeit gegen SS. u. Oxydationsmittel u. das übrige Verhalten dieser Verb. lassen es wahrscheinlich erscheinen, dafs die Formel derselben zu verdoppeln und nach Schema I. zu schreiben ist. Das Uranooxalat, $U_2(C_2O_4)_4$, geht beim Erwärmen mit konz. HCl in Lsg. Diese Lsg. enthält wahrscheinlich zwei Chloride, $U_2(C_2O_4)_3Cl_2$, deren eines aus der Lsg. krystallisiert, während das andere in Lsg. bleibt. Dem ersteren Chlorid dürfte Formel II., dem letzteren Formel III. zukommen.



Aus der Lsg., welche wahrscheinlich III. enthält, wird durch vorsichtigen Zusatz von verd. H_2SO_4 das Oxalouranosulfat, $U_2(C_2O_4)_3SO_4$ u. aus letzterem durch weitere Einw. von verd. H_2SO_4 das Sulfat $U_2(C_2O_4)_2(SO_4)_2$ gewonnen. Wird endlich die letzterwähnte Verb. noch energischer mit H_2SO_4 behandelt, so entstehen zwei Uranosulfate $U(SO_4)_2 + 4H_2O$, deren einem die einfache Formel zukommt, während die Formel des anderen wahrscheinlich zu verdoppeln ist. Das einfache Sulfat l. sich in verd. H_2SO_4 zum sauren Sulfat $U_2(SO_4)_4 \cdot H_2SO_4$, das Sulfat mit der doppelten Formel, welches in seinem Verhalten mit dem Uranooxalat übereinstimmt, l. sich in verd. H_2SO_4 nicht mehr.

Durch Einw. von Kaliumoxalat auf $U_2(C_2O_4)_4$ entsteht das Salz $U(C_2O_4)_4K_4$, welches früher als uranooxalsaures Kalium bezeichnet wurde, jetzt aber wohl besser als tetraoxalouranosaures Salz benannt wird. Dieses Salz wird durch W. zerlegt, unter B. des neuen Salzes $U_2(C_2O_4)_7K_6$, letzteres durch HCl gespalten zu $U_2(C_2O_4)_5K_2$, welches mit HCl endlich wieder das Oxalat $U_2(C_2O_4)_4$ liefert. Die eben beschriebenen Salze lassen sich ebenso wie die vorher beschriebenen Verbb. mit SS. in folgende zwei Reihen anordnen (in welchem $Ox = C_2O_4$):

$$U_2Ox_4;\ U_2Ox_4 \cdot OxK_2;\ U_2Ox_4 \cdot (OxK_2)_3;\ U_2Ox_4 \cdot (OxK_2)_4 \cdot$$
$$U_2Ox_4;\ Ox_3 \cdot U_2 \cdot SO_4;\ Ox_2 \cdot U_2 \cdot (SO_4)_2;\ U_2(SO_4)_4 \cdot H_2SO_4;$$
$$Ox_3 \cdot U_2 \cdot Cl_2;$$

Wird Uranochloridlsg. mit gesättigter Oxalsäurelsg. gefällt oder in Ammonoxalat gelöst u. mit verd. HCl gefällt, oder in konz. HCl gelöst und in Oxalsäure gegossen, so entsteht *Uranooxalat*, $U_2(C_2O_4)_4 + 12H_2O$, grüne Würfel oder grofse Prismen, identisch mit der von SEEKAMP beschriebenen Verb. $U(C_2O_4)_2 + 6H_2O$. Wird Uranochlorid mit viel überschüssiger Oxalsäure versetzt, so entsteht *saures*

Uranooxalat, $U_2(C_2O_4)_4 \cdot C_2O_4H_2 + 8H_2O$, fast weifses Pulver, welches durch Wasser oder verd. SS. in das grüne Oxalat übergeht. Aus Uranooxalat u. konz. HCl entsteht eine dunkelgrüne Lsg., aus welcher sich über H_2SO_4 *Trioxalodiuranochlorid*, $U_2(C_2O_4)_3Cl_2 + 12H_2O$, silberglänzende Nädelchen abscheiden. Aus der Lsg. von Uranooxalat in konz. HCl wird durch zutropfende verd. H_2SO_4 *Trioxalodiuranosulfat*, $U_2(C_2O_4)_3SO_4 + 12H_2O$, graugrüner Nd. gefällt. Durch Kochen von Uranooxalat mit verd. H_2SO_4 erhält man *Oxalouranosulfat*, $U_2(C_2O_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$, dunkelgrünes, krystallinisches Pulver. *Uranosulfat*, $U(SO_4)_2 + 4H_2O$, entsteht aus Uranooxalat und konz. H_2SO_4 l. sich in verd. H_2SO_4 zum sauren Sulfat $U_2(SO_4)_4 \cdot H_2SO_4$, dessen Lsg. beim Eindampfen *Diuranosulfat*, $U_2(SO_4)_4 + 8H_2O$, liefert. Mit K_2SO_4 eingedampft, liefert die schwefelsaure Lsg. des Uranosulfats *Kaliumuranosulfat*, $U(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4 + 2H_2O$. Aus Uranosulfat u. konz. Ammoniumsulfatlsg. erhält man *Ammoniumuranosulfat*, $U(SO_4)_2 \cdot 4(NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$. — Aus Uranooxalat u. Kaliumoxalat erhält man *tetraoxalouranosaures Kalium*, $U_2(C_2O_4)_4 \cdot (C_2O_4)_4K_8 + 10H_2O$, graue Tafeln, welches durch $BaCl_2$ in $U_2(C_2O_4)_4 \cdot (C_2O_4)_4Ba_4 + 12H_2O$ übergeführt wird. Wird die Lsg., welche das tetraoxalouranosaure Kalium liefert, statt auf dem Wasserbade im Vakuum eingedampft, so erhält man grüne Prismen von *heptaoxalodiuranosaurem Kalium*, $U_2(C_2O_4)_4 \cdot (C_2O_4)_3K_6 + 8H_2O$. Versetzt man eine verd. Lsg. von tetraoxalouranosaurem Kalium tropfenweise mit so viel verd. HCl, dafs die Lsg. noch schwach gefärbt bleibt, so entsteht *pentaoxalodiuranosaures Kalium*, $U_2(C_2O_4)_4 \cdot (C_2O_4)K_2 + 8H_2O$. — *Oxalothorchlorid*, $Th_2(C_2O_4)_3Cl_2 + 9H_2O$, analog dem Oxaluranochlorid, entsteht aus Thoroxalat und konz. HCl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3619—35. 9/11. [17/10.] München. Lab. der Akad. d. Wiss.) FROMM.

C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**, *Eine neue Klasse von Aldehydderivaten (vor allem Formal- und Methylenderivate) der Oxysäuren.* Oxysäuren mit nur einer Alkoholgruppe lassen sich, den Unterss. von TOLLENS und dessen Schülern zufolge, in Ggw. starker SS. mit Formaldehyd nicht kondensieren. Selbst Weinsäure lieferte bei sechsstündigem Erhitzen mit Formaldehyd auf 150° in Ggw. von HCl nur Spuren einer krystallinischen Verb. Wie Vff. gefunden haben, reagiert eine Reihe von Oxysäuren mit Formaldehyd, wenn man bei Abwesenheit starker SS. arbeitet. Man dampft entweder die S. mit 40%iger Formaldehydlösung 10—12-mal auf dem Wasserbade ein, trocknet die M. im Exsikkator und extrahiert event. die gebildete Verb. mittels Chlf. oder Bzl. (Methode I.), oder man erhitzt Trioxymethylen im Überschufs mit der S. und Chlf. in Ggw. oder Abwesenheit von wasserfreiem Natriumsulfat im Rohr auf 150° (Methode II.). Die auf diese Weise gewonnenen Verbb. unterscheiden sich von den von TOLLENS dargestellten dadurch, dafs hier auch die OH-Gruppe der Carboxylgruppe mit in Rk. tritt, so dafs wahrscheinlich ein Ring von folgender Form $-\overline{CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO}$ entsteht. Die Ausbeute steigt in beiden Fällen nicht über 10%. Durch Kochen mit W. oder A., sowie durch verd. SS. und Alkalien werden diese Verbb. wieder gespalten.

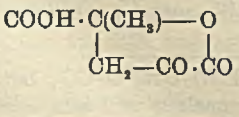
Diformal-d-weinsäure, $C_6H_6O_6 = \overline{CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO}$, lange Nadeln aus Bzl., die bei 40° zu Pulver zerfallen, bei 117° schmelzen und sehr leicht sublimieren; $[\alpha]_D = +112°$ (in Methylalkohol, p = 1); das Phenylhydrazinderivat, $C_{18}H_{18}O_4N_4$, Blättchen aus A., schm. bei 220°. 10 ccm der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten äth. Lsg. enthalten ungefähr 0,12 g, der alkoh. Lsg. 0,1 g, der methylalkoh. Lsg. 0,3 g, der wss. Lsg. 0,05 g u. der Benzollsg. 0,035 g. Das gleichzeitig entstehende Monoformalderivat ist sirupös; $[\alpha]_D$ etwa +80°. — *Diformal-l-weinsäure*, F. 116—117°. — *Diformal-r-weinsäure* (nur nach Methode II.), F. 103°. Gleichzeitig entsteht in sehr geringer Menge ein in Chlf. unl. krystallinisches Monoformalderivat. — *Diformalmesoweinsäure*, F. 106°; inaktiv. — *Diformalcitronensäure*,

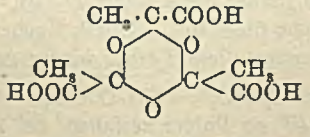
$C_7H_8O_7$ = $(COOH \cdot CH_2)_2\overline{C \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O}$, Krystalle aus b. W., F. 200°, l. in Ä. und Bzl. — *Formaläpfelsäure*, $\overline{CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH}$, sirupöse, bei —10° nicht erstarrende Fl. (nicht völlig rein), swl. in W., ll. in Bzl., Chlf., A. und Ä., $[\alpha]_D$ = —9,3° (in Methylalkohol, p = 1); das in A. wl. Phenylhydrazinderivat schm. bei 206°. — *Formal-i-äpfelsäure* ist ebenfalls flüssig. — *Formalmilchsäure*, $CH_3 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO}$, ölige, in W. wl. Fl. — *Formalglykolsäure*, $\overline{CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO}$, ölige, in W. zl. Fl. — *Triformaldiglycerinsäure*, aus 2 Mol. S. und 3 Mol. Formaldehyd, ölige, in Wasser swl. Fl. — *Triformal-d-zuckersäure*, $\overline{CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO}$, ölige, in W. swl. Fl., $[\alpha]_D$ etwa +62° (in Methylalkohol, p = 0,4). — *Triformaldi-l-gulonsäure*, sirupöse, in W. zl. Fl., $[\alpha]_D$ etwa —48°. — Ein Formalderivat der Salicylsäure, Oxalsäure, Benzoësäure und Schleimsäure konnte nicht erhalten werden.

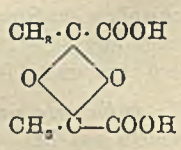
Die entsprechenden Acetalderivate sind noch unbeständiger, als die eben beschriebenen, während sich die analogen Verbb. des Benzaldehyds bisher überhaupt nicht in reiner Form isolieren liefsen. — *Diacetalweinsäure* (nach der Methode II. mit Hilfe von Paraldehyd dargestellt), Nadeln, F. 121°, $[\alpha]_D$ etwa +82° (in Methylalkohol, p = 1). — *Acetalcitronensäure*, Blättchen, F. 180°, swl. in Bzl. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 331—43. [Juli.] Amsterdam.) DÜSTERBEHN.

A. W. K. de Jong, *Die Umwandlungen der Salze der Brenztraubensäure.* I. Mitteilung. Vf. hat früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 81; C. **1901**. I. 1276) durch Einw. von Salzsäure auf Brenztraubensäure eine S. $C_6H_8O_5$ erhalten, der er die Formel (I.) zuerteilt. Da WOLFF (LIEBIG's Ann. **305**. 155; C. **99**. I. 971) für die amorphe Parabrenztraubensäure dieselbe Formel annimmt, Vf. aber an der Richtigkeit dieser Annahme zweifelt, hat er die Umwandlungen der Salze der Brenztraubensäure, insbesondere die B. und die Eigenschaften des parabrenztraubensauren Baryts von neuem untersucht.

Die Umwandlungen der brenztraubensauren Salze können entweder auf einer Aldolkondensation oder auf Sauerstoffpolymerisation beruhen. Während WOLFF bei der Aufstellung seiner Formel für die Parabrenztraubensäure erstere annimmt, glaubt Vf., dafs diese S. durch Polymerisation dreier Moleküle Brenztraubensäure entsteht, und ihr demnach die Formel (II.) zukommt. Der parabrenztraubensaure Baryt wandelt sich beim Kochen mit W. in ein Salz um, das mit salzsaurem Phenylhydrazin das Hydrazon der Brenztraubensäure giebt. Dasselbe ist mit brenztraubensaurem Baryt nicht identisch. Vf. nennt das gleichfalls amorphe Salz *metabrenztraubensauren Baryt* und nimmt an, dafs die Zus. der zugehörigen S. der Formel III. entspricht.

I. 

II. 

III. 

Experimenteller Teil. Der parabrenztraubensaure Baryt wurde durch Einw. kleiner Mengen KCN, KOH und $Ba(OH)_2$ auf brenztraubensauren Baryt dargestellt. Das mittels KCN und KOH dargestellte Salz ist nicht vollkommen in W. l. Der Rückstand ist $BaCO_3$. Dagegen wurde durch Einw. von $Ba(OH)_2$ auf durch Fällen mit Alkohol gereinigten brenztraubensauren Baryt, unter Vermeidung des Zutritts von CO_2 der Luft, ein in W. vollkommen l. Salz erhalten. Am unreinsten ist das Salz bei Anwendung von KCN als Kondensationsmittel. — Der beim Kochen der wss. Lsg. des parabrenztraubensauren Baryts entstehende *metabrenztraubensaure Baryt*

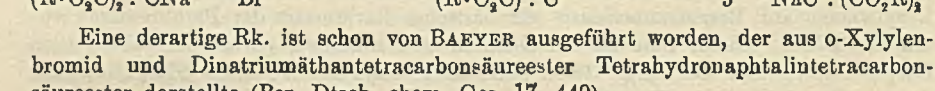
wird durch Alkohol amorph gefällt, giebt bei mäfsigem Erwärmen mit $AgNO_3$ Silberspiegel und wird durch Bleiacetat sofort gefällt, während der brenztraubensaure Baryt durch Alkohol in Form rhombischer Krystalle ausgefällt wird, erst nach mehrere Minuten langem Kochen Silberspiegel und mit Bleiacetat erst nach einigen Stunden eine Fällung giebt. — Bei vollständiger Umwandlung mufs der parabrenztraubensaure Baryt 46 % Brenztraubensäure (als Hydrazon gewogen) geben. Die gefundenen Zahlen schwanken zwischen 38,5 und 42,5 % unter Anwendung einer Korrektur von 0,0259 g für die Löslichkeit des Hydrazons in 100 ccm W. Die Differenz zwischen der berechneten und den gefundenen Zahlen wird dadurch bedingt, dafs sich der metabrenztraubensaure Baryt bei längerem Kochen wieder in eine Verb. umwandelt, die mit salzsaurem Phenylhydrazin kein Hydrazon giebt. — Über H_2SO_4 verliert der parabrenztraubensaure Baryt 15,59 %, im Vakuum 18,55 % W. Da dies einem Verlust von $3^1/_8$, bezw. 4 Molekülen W. der Formel $C_6H_6O_6Ba + 4H_2O$ entspricht, mufs die verdreifachte Formel $(C_6H_6O_6Ba)_3 + 12H_2O$ angenommen werden. — MULDER (Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**. 393; **14**. 297) hat durch Einw. von überschüssigem Barytwasser auf Brenztraubensäure ein basisches Bariumsalz der Parabrenztraubensäure erhalten. Dieses Salz ist ein Gemisch von unreinem parabrenztraubensauren Baryt, $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 365—87. 11/11. Lab. d. org. Chemie d. Univ. Utrecht.) ALEXANDER.

E. Schulze u. **E. Winterstein**, *Über das Verhalten einiger Monoaminosäuren gegen Phosphorwolframsäure.* Glykokoll, Leucin, Aminovaleriansäure und Tyrosin geben mit Phosphorwolframsäure keine Ndd., dagegen liefert Phenylalanin in schwefel- oder salzsaurer Lsg. mit Phosphorwolframsäure eine ölige, allmählich krystallinisch werdende Fällung, was für die Isolierung des Phenylalanins von Wert sein könnte. — Geben die reinen Lsgg. der erstgenannten Aminosäuren auch mit Phosphorwolframsäure keine Ndd., so wäre es doch möglich, dafs sie bei der B. eines Phosphorwolframnd. mit niedergerissen werden. Indessen lieferte die Unters. der bei der Zers. von Eiweifskörpern mit HCl erhaltenen Phosphorwolframndd. hinsichtlich der Ggw. von Leucin und Tyrosin stets negative Resultate. (Z. physiol. Chem. **33**. 574—78. 31/10. [11/9.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) BURIAN.

A. Nastukoff, *Notiz über die Oxycellulosen.* Die Ausbeute an *β-Oxycellulose* erreicht 90 %, wenn man auf 1 Gewichtsteil schwedisches Filtrierpapier nur ca. $2^1/_2$ Teile Salpetersäure der D. 1,3 nimmt, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, absaugt und das Prod. mit kleinen Mengen W. auswäscht. Erhöht man die Säuremenge auf 25 Teile, so sinkt die Ausbeute, infolge B. von Oxalsäure, auf 70 %. Die Angabe von CROSS und BEVAN, dafs die β-Oxycellulose mit metallischen Basen überhaupt keine oder höchstens sehr unbeständige Verbb. eingeht, ist nicht zutreffend. Eine von überschüssigem NH_3 befreite h. Lsg. der β-Oxycellulose in Ammoniak giebt mit $BaCl_2$ einen weifsen Nd., der, mit h. W. ausgewaschen und bei 105—110° getrocknet, ca. 4,5 % Ba enthält. Das Ba-Salz einer mit Chlorkalk bereiteten *γ-Oxycellulose* (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 719; C. **1901**. I. 932) enthielt dagegen nur ca. 1 % Ba. Aus der Zus. dieser Salze berechnet sich das Molekulargewicht der β-Oxycellulose zu etwa 1200, das der γ-Verb. dagegen zu etwa 6400. Letzterer Wert liegt dem vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2237; C. **1900**. II. 430) für die α-Oxycellulose ermittelten sehr nahe. Die β-Oxycellulosen unterscheiden sich von den γ-Derivaten mithin durch die Eigenschaften und Zus. der Salze. Das Na-Salz der γ-Verb. verliert durch Trocknen bei 80—100° viel von seiner Löslichkeit; das in W. l. NH_4-Salz ist nach dem Trocknen bei 80° nur noch in Ammoniak l. u. verliert bei noch höherer Temp. auch diese Eigenschaft in bedeutendem Mafse; die Löslichkeit der γ-Oxycellulose in Ammoniak scheint überhaupt nur gering zu sein.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3589—91. 9/11. [1/10.] Lab. f. techn. Chemie. Techn. Hochschule. Aachen.) STELZNER.

A. Kötz und **P. Spiefs**, *Über die Bildung von Kohlenstoffringen.* (Vorläufige Mitteilung.) Vff. besprechen die verschiedenartigen Ringbildungen, die bei der Einw. von Dihalogenäthanen, $Br(CH_2)_nBr$, auf Natriumverbb. von Alkoholen und Estern beobachtet worden sind. Vff. haben speziell die Rkk. zwischen Dibromüren u. Dinatriumverbb. des *s-Dicyanbernsteinsäureesters*, $C_2H_5O \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, des *s-Diacetylbernsteinsäureesters*, $C_2H_5O \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, und besonders des *Äthantetracarbonsäureesters*, $(C_2H_5O \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, studiert. Aus dem letzteren sollten *Polymethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäureester* erhalten werden können, die identisch sind mit den von PERKIN jr. aus den Natriumverbb. der Alkylendimalonsäureester durch Halogene gewonnenen:



Eine derartige Rk. ist schon von BAEYER ausgeführt worden, der aus o-Xylylenbromid und Dinatriumäthantetracarbonsäureester Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester darstellte (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 449).

Vff. haben untersucht, ob mit Hilfe des Äthantetracarbonsäureesters Ringsysteme mit 3, 4, 5, 7 und 8 Gliedern erhalten werden können, ob diese Ringbildung leichter oder schwerer verläuft, als die bei Dinatriumalkylendimalonestern durch Halogen, und ob bei den Rkk. auch nichtcyklische kohlenstoffreichere Verbb. entstehen. Sie haben gefunden, dafs die Rkk. sehr langsam verlaufen und erst über 100° etwas schneller werden, während die Rkk. bei den Verss. von PERKIN jr. viel leichter vor sich gehen; sie fanden ferner, dafs durch Methylen- und Trimethylendihaloide sehr glatt 3- und 5-Ringderivate entstehen, während bei Verwendung von Äthylendihaloiden der Äthantetracarbonsäureester fast quantitativ zurückgewonnen wird.

Experimenteller Teil. Einw. von Methylenjodid auf Äthantetracarbonsäureester. *Trimethylentetracarbonsäureester*, $C_{15}H_{22}O_8 = H_2C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2\\ C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$. B. Aus 4,3 g Natrium in 40 g A. gel., 30 g Ester und 25,2 g Methylenjodid bei 130°. Farbloses Öl. Kp_{12}. 155—160°. Krystallisiert nicht und ist daher nicht mit dem von PERKIN gewonnenen Trimethylentetracarbonsäureester, F. 43°, identisch.

Einwirkung von Äthylenbromid auf Äthantetracarbonsäureester. 4,3 g Natrium in 40 g A. gel. und mit 30 g Ester und 17,7 g Äthylenbromid (oder entsprechender Menge Äthylenchlorid) ergab bei verschiedenen Temperaturen nur den Ester zurück unter Zers. der Äthylenhaloide.

Einwirkung von Trimethylenbromid auf Äthantetracarbonsäureester. *R-Pentamethylentetracarbonsäureester*, $C_{17}H_{26}O_8 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2\\ CH_2-C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$. B. 4,3 g Natrium in 40 g A. gel. werden mit 30 g Ester und 18 g Trimethylenbromid 10 Stunden auf 130° erhitzt. Farbloses Öl. Kp_{12}. 192—195°. Kp. 330° unter geringer Zers. Liefert nach Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure die PERKIN'sche *Pentamethylendicarbonsäure*, $C_7H_{10}O_4$, F. 159°. Wird fortgesetzt. (J. pr. Chem. [2] **64**. 394—400. 19/10. [Oktober.] Göttingen. Univ.-Lab.) RASSOW.

Arthur Lapworth, *Die Form der Umlagerung in organischen Verbindungen und die Funktion der α-m-orientierenden Gruppen.* (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1900**. I. 1273; II. 173; **1901**. I. 514. 1135. 1136.) *γ-Oxalocrotonsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}O_5$, krystallisiert aus Lg. + Äthylacetat in kleinen Prismen, aus Lg. in Platten oder Tafeln. Bei der Dest., auch unter vermindertem Druck,

zers. er sich schnell. Na-Derivat, $NaC_{10}H_{13}O_5$, lange, gelbe Nadeln von gerader Auslöschung, nicht sehr ll. in k. W., wl. in Lsgg. löslicherer Na-Salze. Cu-Derivat, $Cu(C_{10}H_{13}O_5)_2$, grünlichbraune, amorphe Fällung, l. in A. und Ä., kann nicht krystallinisch erhalten werden. Ag-Derivat zers. sich am Licht schnell unter Ag-Abscheidung. Ca-Derivat, weiſse, flockige Fällung, unl. in Ä. Die aus dem Na-Derivat durch NaOH erhaltene *γ-Oxalocrotonsäure* stellt jedenfalls ein Gemisch der Keto- u. Enolform dar. — Beim Erhitzen der S. für sich oder ihres Diäthylesters mit SS. entsteht die *Cumalin-6-carbonsäure (α-Pyron-α'-carbonsäure)*, $C_6H_4O_4$, rechteckige Platten oder häufig verzwillingte Nadeln, aus h. konz. HCl, F. 227—228°, unter schwacher Zers., wl. in h. W., A., Aceton, unl. in Bzl., Chlf., Lg. Sublimiert bei langsamem Erhitzen in schönen Nadeln. Die wss. Lsg. giebt beim Erwärmen mit $AgNO_3$ und NH_3 einen Silberspiegel infolge Hydrolyse zu Oxalocrotonsäure. Beim raschen Erhitzen entsteht in kleiner Menge Cumalin. Die S. liefert mit NH_3 kein Pyridonderivat, aber beim Erhitzen des NH_4-Salzes allein oder mit Kalk tritt starker Pyridingeruch auf. Die verd. Lsg. des Na-Salzes giebt mit Bleiacetat eine weiſse, in Essigsäure unl., mit $FeCl_3$ eine braune, flockige Fällung, mit $HgCl_2$ in geringer Menge einen unl. Nd. *Cumalin-6-carbonsäureäthylester*, $C_8H_8O_4 = CH\langle{}^{CH\text{———}CO}_{CH:C(COOC_2H_5)}\rangle O$, bildet rechteckige Platten aus Lg. F. 59—60°, ll. in W. u. den meisten organischen Lösungsmitteln auſser Lg. (J. Chem. Soc. London **79**. 1265—84. November. London. W. C. Blomsbury Square. School of Pharmacy. Chemical Department.) FAHRENHORST.

N. Kursanoff, *Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen. I. Phenylierte Naphtene. Über das Phenylcyklohexan und einige seiner Derivate.* Phenylierte Naphtene, d. h. KW-stoffe, welche durch Ersatz eines oder mehrerer H-Atome im Naphten durch Reste aromatischer KW-stoffe entstehen, waren bis jetzt nicht bekannt, obgleich einige ihrer Derivate schon beschrieben worden sind. Dem Vf. gelang die Darst. eines solchen, eines Phenylhexamethylens, als er fein gepulvertes, käufliches $AlCl_3$ (10 g) mit reinem Bzl. (100 g) übergoſs und unter Kühlung mit Eiswasser und beständigem Umschütteln allmählich reines Cyklohexanchlorid, $C_6H_{11}Cl$ (50 g) — aus Cyklohexan aus kaukasischer Naphta durch Einw. von feuchtem Chlor erhalten — zuflieſsen lieſs. Die Mischung blieb bei Zimmertemperatur bis zur Beendigung der HCl-Entw. stehen und wurde dann auf Eis gegossen; nach dem Waschen mit W., Lauge und abermals W. wurde die benzolische Lsg. getrocknet und alsdann fraktioniert destilliert. Die Ausbeute an *Phenylcyklohexan* hängt von der zur Rk. genommenen Menge $AlCl_3$ ab; je gröſser diese gewählt wird, um so weniger Phenylcyklohexan erhält man.

Da sich das Monochlorcyklohexan trotz sorgfältigen Fraktionierens nicht ganz von geringen Mengen Dichlorhexan befreien läſst, so erhält man zugleich mit dem einfach phenylierten Naphten stets auch *o-Diphenylcyklohexan*, $(C_6H_5)_2C_6H_{10}$. In der diese Verb. enthaltenden Fraktion vom Kp_{20-22}. 200—315° findet sich ferner noch ein *m-Dicyklohexylbenzol*, $C_6H_4(C_6H_{11})_2$. Beim Stehen schied sich aus der Fraktion zunächst das o-Diphenylcyklohexan, Nadeln oder Plättchen (aus h. A.), F. 169—170°, ab; die Ggw. des Dihexylbenzols ergab sich daraus, daſs das von den Krystallen befreite Öl nach vorhergehender Behandlung mit verd. HNO_3 beim Kochen mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure lieferte.

Die Hauptfraktion, Kp_{30}. 130—132°, Kp_{741}. 238—239°, enthält den gesuchten KW-stoff; sie stellt eine ölige, stark aromatisch riechende Fl. dar, die beim Abkühlen erstarrt (F. etwa + 2,5°). Durch Ausfrieren gereinigt, schm. das *Phenylcyklohexan*, $C_6H_5 \cdot C_6H_{11}$, bei + 7° und hat Kp_{745}. 239°, D^{20}_0. 0,9441. Es reagiert leicht mit Brom unter Entw. von HBr. Alkal. $KMnO_4$-Lsg. wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bei längerem Stehen tritt Oxydation ein, die durch Erwärmen be-

schleunigt wird, und bei der sich Benzoësäure bildet. Chromsäuregemisch oxydiert das Phenylcyklohexan langsam, leichter wirken Kaliumdichromat und Eisessig ein; dabei entsteht, ebenso wenn man die Oxydation mit schwacher HNO_3 bei möglichst niederer Temperatur erfolgen läfst, Benzoësäure.

In 6—7 Mol. rauchender H_2SO_4 löst sich Phenylcyklohexan leicht unter B. einer Sulfosäure auf, die wahrscheinlich die HSO_3-Gruppe in p-Stellung enthält. Die aus dem Bleisalz isolierte *Phenylcyklohexylsulfosäure*, $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, scheidet sich aus Bzl. in feinen Krystallen, F. 114—116° (Zers.), ab; sll. in W. und Chlf., swl. in k. Bzl. und Lg. Bariumsalz, $Ba(C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2$; krystallwasserfreie Schüppchen (aus h. W.), swl. in k. W. Kupfersalz, $Cu(C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2$; bläulich gefärbte Blättchen (aus h. W.), krystallwasserfrei. Die Alkalisalze krystallisieren schlecht.

Salpeter-, Schwefelsäure u. rauchende HNO_3 (D. 1,52) nitrieren den KW-stoff, wobei hauptsächlich *p-Cyklohexylnitrobenzol*, $C_6H_4(C_6H_{11})^1NO_2^4$, prismatische Krystalle (aus k. A.), F. 57,5—58,5°, entsteht; beim Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,075) liefert dieses p-Nitrobenzoësäure. Durch rauchende HCl und Zinn wird die Nitroverb. zum *p-Cyklohexylamidobenzol*, Blätter (aus k. Lg.), F. 54—56°, reduziert, das sich beim Stehen an der Luft etwas zersetzt. Sulfat, $(C_{12}H_{15}NH_2)_2H_2SO_4$, seidenartige Nadeln (aus sd. W.), F. 287—290° (Zers.). — Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}NH_2 \cdot HCl$, dünne Täfelchen (aus sd. W.), F. 261—262° (Zers.). — Bromhydrat, $C_{12}H_{15}NH_2 \cdot HBr$, Blättchen (aus h. W), F. 280—282° (Bräunung). Nitrat, $C_{12}H_{15}NH_2 \cdot HNO_3$, Täfelchen (aus h. wss. Lsg.), F. 225—227°. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{15}NH \cdot CO \cdot CH_3$, F. 128—129,5°. — *Verb.* $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_{11}$. B. aus p-Cyklohexylamidobenzol und Phenylsenföl in Lg.; winzige Polyëder (aus k. A.), F. 157—158°.

Diazotiert man das Sulfat des Hexylamidobenzols mit wenig überschüssiger $NaNO_2$-Lsg., so entsteht aus der in W. zwl. Diazoverb. beim Erwärmen *p-Cyklohexylphenol*, $C_6H_4(C_6H_{11})^1OH^4$, das mit Wasserdampf flüchtig ist und aus sd. W. in haarförmigen Krystallen, aus Bzl. oder Lg. in Nadeln krystallisiert; F. 132—133°. (LIEBIG's Ann. **318**. 309—26. 31/10. [7/7.] Moskau. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

H. Rupe und **D. Wasserzug**, *Notizen über chromophore Gruppen.* Um einen Beitrag zur Kenntnis der Doppelbindung als chromophore Gruppe zu liefern, wurden mit Hilfe des m-Nitroacetophenons die folgenden Verbb. dargestellt: *m-Nitrobenzyliden-m-nitroacetophenon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, erhält man am besten durch Zufügen weniger Tropfen Natronlauge zu einer alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen m-Nitroacetophenon und m-Nitrobenzaldehyd. Blafsgelbe Nadeln aus Eg.; F. 210°; unl. in W., A., Ä., Lg.; l. in Eg., Aceton, Bzl., Chlf. — Wird von $SnCl_2$ + HCl zum *m-Aminobenzyliden-m-aminoacetophenon*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, reduziert; die freie Base ist ein gelbliches Pulver; sie bräunt sich, wie auch ihre Salze, sehr rasch an der Luft. — Dichlorhydrat, $C_{15}H_{16}ON_2Cl_2$. Prismatische Krystalle. — Diacetylverb., $C_{19}H_{18}O_3N_2$. Nädelchen aus A.; F. 150°. — Die Tetrazoverb. dieses Diamins kuppelt beiderseitig mit Phenolen, SS., etc.; die so gewonnenen Tetrazofarbstoffe färben Baumwolle direkt in schönen vollen Tönen an; im Vergleich zum Benzidin wiesen die Nüancen eine bedeutende Verschiebung nach rot hin auf. — *β-Naphtolfarbstoff*, $C_{35}H_{24}O_3N_4$. Ziegelrote Nädelchen aus Eg. — Ferner wurden auf Baumwolle folgende Färbungen erzielt:

Mit m-Toluylendiaminsulfosäure	reingelb
„ F-Säure	gelborange
„ Naphtionsäure	rötliches Orange
„ CLEVE-Säure.	gelbbraun
„ α-Naphtolsulfosäure-1,4.	hellziegelrot
„ Chromotropsäure	kirschrot
„ S-Säure	fuchsinrot

Mit H-Säure	korinth
„ Acetyl-H-Säure	lila
„ G-Säure	rotbraun
„ Aminonaphtolsulfosäure-1,8,4	schokoladenbraun.

p-Dimethylaminobenzyliden-m-nitroacetophenon, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, bildet sich beim 24-stündigen Stehenlassen einer alkoh., unter Kühlung mit HCl-Gas gesättigten Lsg. äquimolekularer Mengen p-Dimethylaminobenzaldehyd und m-Nitroacetophenon; das als gelber Krystallbrei ausfallende Chlorhydrat wird von W. zerlegt. Feuerrote Nadeln aus Eg.; F. 165°; wl. in W., Ä.; leichter l. in Eg., Aceton, Bzl.; färbt Wolle und Seide goldgelb. — Gab nach der Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ in Ggw. von etwas A. das *Chlorhydrat des p-Dimethylaminobenzyliden-m-aminoacetophenons*, $C_{17}H_{20}ON_2Cl_2$, als krystallinisches, sich an der Luft rasch bräunendes Pulver. — Pt-Salz, $C_{17}H_{20}ON_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Braunrote Oktaeder aus W.; swl. in k. W. — Die Diazoverb. der Base lieferte Wolle, Seide und tannierte Baumwolle mit schöner, feuriger Nüance anfärbende Azofarbstoffe. — Sättigt man eine alkoh. Lsg. von Protokatechualdehyd, $(OH)_2^{3,4}C_6H_3(CHO)^1$, und m-Nitroacetophenon mit HCl-Gas u. giefst sofort in Eiswasser, so scheidet sich das *3,4-Dioxybenzyliden-m-nitroacetophenon*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, in gelben, büschelförmigen Nädelchen ab, die, aus ziemlich verd. A. umkrystallisiert, bei 217° schm.; sehr kräftiger, beizenziehender Farbstoff, der auf Thonerde orange, auf Chrom Wolle und Baumwolle ungemein seifenecht rotbraun anfärbt (die nicht nitrierte Verb. aus Protokatechualdehyd und Acetophenon erzeugt auf Chrombeize nur eine blafsgelbe Färbung). — Diacetylverb., $C_{19}H_{15}O_7N$. Seidenglänzende, fast weifse Nadeln aus A.; F. 179°; l. in A., Ä., Aceton, Bzl.; swl. in W. — *3,4-Diäthoxybenzyliden-m-nitroacetophenon*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, durch 6-stündiges Kochen des obigen Farbstoffes mit Na + C_2H_5J in A. erhalten; gelbliche Nadeln aus A. + Ä.; F. 103°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3527—31. 9/11. [21/10.] Basel.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

E. Schulze u. E. Winterstein, *Über die Ausbeute an Hexonbasen, die aus einigen pflanzlichen Eiweifsstoffen zu erhalten ist.* Vff. haben die Eiweifssubstanzen aus Rottannen-, Kiefern-, Seekiefern- und Kürbissamen, ferner Konglutin, Legumin und Edestin mit konz. HCl zersetzt und die dabei entstehenden Hexonbasen nach dem älteren von KOSSEL angegebenen Verf. quantitativ bestimmt; das Histidin wurde als Chlorhydrat, das Arginin in Form des Argininkupfernitrats und das Lysin als Pikrat gewogen und die erhaltenen Prodd. zur Prüfung ihrer Reinheit dann noch elementaranalytisch untersucht. Bei Parallelbestimmungen ergaben sich indessen besonders zwischen den für das Arginin erhaltenen Werten, aber auch zwischen den für Histidin, resp. Lysin ermittelten Zahlen öfters beträchtliche Differenzen. In einigen Fällen wurde der Gesamt-N des Phorphorwolframsäurend. (abzüglich des darin enthaltenen Ammoniak-N) bestimmt und mit der Summe des in Histidin und Arginin und Lysin gefundenen N verglichen: von dem ganzen durch Phosphorwolframsäure fällbaren N fanden sich blofs 54,5—72% in den isolierten Hexonbasen wieder. Das Minus ist wohl nicht allein auf die bei der Darst. der Basen unvermeidlichen Verluste, sondern auch auf die Ggw. irgend welcher unbekannter N-haltiger Verbb. in dem Phosphorwolframsäurend. zu beziehen; Monoaminosäuren liefsen sich in dem letzteren nicht nachweisen.

Von dem N, welchen (zwölftägige etiolierte) Keimlinge von Lupinus luteus in Form von Eiweifszers.-Prodd. enthalten, gehören nach den Unterss. der Vff. ca.

11,8 % dem Arginin an. Da nun bei HCl-Spaltung des Konglutins vom Konglutin-N ca. 13,5 % als Arginin erhalten werden, so ist die Annahme einer synthetischen B. von Arginin in den Keimpflänzchen nicht notwendig. Die Keimlinge von Lupinus albus u. angustifolius, sowie von Vicia sativa enthalten viel kleinere Argininmengen, als jene von Lupinus luteus; man mufs deshalb annehmen, dafs das Arginin in den ersteren beim Wachstum der Keimlinge verbraucht wird, in Lupinus luteus dagegen nicht oder nur langsam aufgezehrt wird. (Z. physiol. Chem. **33**. 547—73. 31/10. [11/9.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) BURIAN.

Johannes Frentzel, *Über die angebliche Giftigkeit der Farbstoffe „Mandarin" und „Metanilgelb"*. Von WEYL sind beide Farbstoffe, von denen das Mandarin das Sulfanilsäureazo-β-naphtol und das Metanilgelb das m-Anilsäureazodiphenylamin vorstellt, als giftig erklärt worden. Sie werden zur Herst. von Nahrungs- und Genufsmitteln vielfach benutzt, weshalb Vf. eine Nachprüfung der WEYL'schen Angaben unternommen u. dabei mit Mengen operiert hat, die allenfalls einmal mit Nahrungs- u. Genufsmitteln in den Körper gelangen könnten. Zu den Verss. dienten Kaninchen und Hunde, auch folgten solche am Menschen. Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs beide Farbstoffe in den kleinen Mengen, welche beim Genufs von damit gefärbten Gegenständen in den menschlichen Körper gelangen können, schwerlich, auch bei häufiger Aufnahme, eine schädliche Wirkung äufsern werden. Von den Farbstoffen wurde 0,1 g auf einmal in den Magen eingeführt. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 968—74. 1/11. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

Rich. v. Zeynek, *Über krystallisiertes Cyanhämoglobin*. Wie KOBERT schon vor 10 Jahren gezeigt hat (vgl. aber auch PFLÜGER's Arch. **82**. 603; C. **1901**. I. 51), werden Methämoglobinlsgg. durch *Blausäure* unter Änderung des Spektrums rotgefärbt. Vf. hat diese Rk. eingehend studiert. Methämoglobin, welches durch Einw. von Ferricyankalium auf Oxyhämoglobin vom Pferde im Dunkeln und Fällen mit 20 %ig. A. dargestellt worden war, wurde durch Zusatz von 0,5 %ig. HCN-Lsg. gelöst. Die mit Wasser verd. und mit $^1/_4$ Vol. k. A. versetzte Lsg. schied allmählich Krystalle von *Cyanhämoglobin* ab. Vf. beobachtete hierbei zwei verschiedene Krystallformen: erstens in der Wärme zerfliefsliche lange Prismen (mit ca. 5,9 % Krystallw.) und zweitens beim Erwärmen widerstandsfähigere Rhomben (mit ca. 10,5 % Krystallwasser). Zur Bestimmung des CN-Gehaltes wurde die wss. Lsg. des Cyanhämoglobins mit gelbem Quecksilberoxyd erwärmt und die Menge des in Form von $Hg(CN)_2$ in Lsg. gegangenen CN ermittelt; das lufttrockene Cyanhämoglobin enthielt im Mittel 0,158 % CN. Eine Verb. von 1 Mol. Methämoglobin mit 1 Mol. HCN müfste entsprechend HÜFNER's Angaben über das Molekulargewicht des Hämoglobins (16669) 0,156 % CN enthalten. — Das Spektrum des Cyanhämoglobins zeigt einen breiten Absorptionsstreifen im Grün; charakteristisch ist die Verteilung der Lichtintensitäten im Spektrum.

BOCK hat bekanntlich vor einiger Zeit mitgeteilt, dafs durch Belichtung die Farbe u. das Spektrum von Methämoglobinlsgg. verändert werden, und angenommen, dafs hierbei ein neuer Körper, das *Photomethämoglobin*, entsteht. Wie Vf. nachweist, handelt es sich indessen hier um Cyanhämoglobin, welches dadurch entsteht, dafs durch das Sonnenlicht aus dem Ferricyankalium, das dem Methämoglobin von seiner Darst. her anhaftet, Blausäure abgespalten wird. Vom Ferricyankalium vollständig befreite Methämoglobinlsgg. sind vollkommen lichtbeständig.

Oxyhämoglobin liefert mit HCN nur bei mehrstündigem Erwärmen auf 40° C., Hämoglobin überhaupt nicht Cyanhämoglobin. Dagegen kann durch Einleiten von *Cyangas* in Lsgg. von Hämoglobin eine allmähliche B. von Cyanhämoglobin erzielt werden. Kohlenoxydhämoglobin u. Stickoxydhämoglobin liefern aber auch bei

Sättigung ihrer Lsg. mit Cyangas kein Cyanhämoglobin. — Das Cyan ist im Cyanhämoglobin sehr fest gebunden u. kann durch Erwärmen auf 40° im Vakuum nicht losgelöst werden. Durch H_2S wird Cyanhämoglobin in Hämoglobin zurückverwandelt. — Giftwirkungen entfaltet das Cyanhämoglobin nicht. (Z. physiol. Chem. **33**. 426 bis 450. 31/10. [10/8.] Wien. Lab. f. med. Chem.) BURIAN.

M. **Henze**, *Über den Kupfergehalt der Cephalopodenleber.* Da die Leber der Wirbeltiere, deren Blut Fe führt, einen hohen konstanten Fe-Gehalt hat, erschien es von Interesse, zu untersuchen, ob bei den Cephalopoden, deren Blut bekanntlich Cu-haltig ist, die Leber gleichfalls Cu enthält. Dies ist thatsächlich der Fall: zwei blutfreie Lebern von Octopus besafsen 0,59, resp. 0,76%, eine Leber von Eledone 0,19% und eine Leber von Sepia officinalis 0,32% Cu, bezogen auf das Trockengewicht der Organe. Dagegen enthielten die Lebern nur 0,032—0,076% Fe, also ca. 10 mal weniger Fe als Cu. — Wird Octopusleber zerquetscht und mit W. oder 1%iger NaCl-Lsg. extrahiert, so resultiert eine Fl., die ein Cu-haltiges Eiweifskoagulum liefert. Bei der Extraktion dieses Koagulums mit A. und Ä. geht ein Cu-freies Pigment in Lsg. (pigment xanthophylloide von DASTRE u. FLORESCO), u. das grünschwarze Filtrat vom Eiweifskoagulum enthält ein zweites Cu-, P- u. Fe-haltiges Pigment (pigment ferrugineux von DASTRE u. FLORESCO), welches aus jenem Filtrat — nach vorherigem Ausfällen eines P- u. Fe-haltigen Nukleoproteïds mittels Essigsäure und Einengen — durch A. als grauschwarzer Nd. erhalten wird, den man durch wiederholtes Umfällen mit A. reinigt. Die wss. Lsg. dieses letzteren Pigments liefert keine Eiweifsrkk.; nach Kochen mit konz. HNO_3 giebt sie H_3PO_4-Rk. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 417—25. 31/10. [10/8.] Neapel. Physiolog.-chem. Lab. d. zoolog. Station.) BURIAN.

Friedrich Müller, *Beiträge zur Kenntnis des Mucins und einiger damit verwandter Eiweifsstoffe.* Die Arbeit enthält eine Zusammenfassung der langjährigen, zu einem Teile schon andernorts veröffentlichten Unterss. des Vf.'s über den Kohlehydratanteil der Mucine. Die Unterss. ergaben, dafs das *Mucin des menschlichen Sputums* ebenso, wie bekanntlich die Knorpelsubstanz (SCHMIEDEBERG) und das Eieralbumin (SEEMANN, LANGSTEIN), *Glucosamin (Chitosamin)* enthält; dasselbe gilt auch für das *Submaxillarismucin* und das *Pseudomucin aus Ovarialcysten.*

1. Darstellung, Zusammensetzung und Spaltung des Sputummucins. Die möglichst von Beimengungen befreiten Sputa werden in 70—80%igen A. gegossen und stark geschüttelt; dann wird der A. vom Mucinnd. abkoliert und dies Verf. mehrmals wiederholt. Hierauf wird das Mucin zuerst mit 5%iger HCl- und danach mit sehr verd. Na_2CO_3-Lsg. geschüttelt, wodurch Aschebestandteile und Nukleïnstoffe in Lsg. geben. Nach nochmaliger Behandlung mit 0,5%iger HCl wird das Mucin in verd. Natronlauge gel. u. die Lsg. zentrifugiert; aus der vom Bodensatz befreiten Fl. wird das Mucin mittels Essigsäure und dem gleichen Vol. A. gefällt. Der so erhaltene Nd. wird schliefslich gegen dest. W. dialysiert und mit A. und Ä. gewaschen. — Das nach diesem Verf. dargestellte Mucin ist P-frei und sehr aschearm und giebt keine Rk. mit Ferrocyankalium; es löst sich in NaOH zu einer schleimigen Fl., aus welcher es durch SS. unvollständig, durch SS + A. vollständig, ebenso auch durch Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällt werden kann. 1 g Mucin verbraucht zur Neutralisation ca. 50 mg NaOH, es besitzt also keine höhere Basenkapazität, als andere Eiweifsstoffe (vgl. SPIRO und PEMSEL, Ztschr. physiol. Ch. **26**. 233; C. **99**. I. 207). Zus.: C 48,0—48,27%, H 6,91% N 10,6—10,8%. S 1,38—1,45%. — Beim Kochen mit SS. spaltet das Sputummucin eine reduzierende Substanz ab, u. zwar (bei 3—5stündigem Kochen von 20 g Mucin mit 100 ccm konz. HCl und 900 ccm W.) ca. 34% [als Traubenzucker berechnet]; unter den gleichen

Bedingungen liefert Submaxillarismucin ca. 21—23%, Eiereiweifs ca 9% und Ovomucoid ca. 35% an reduzierender Substanz. Neben dem reduzierenden Körper liefert das Sputummucin bei der S.-Spaltung mehrere mit Wasserdampf flüchtige Stoffe, nämlich 1. eine krystallinische, N-freie, schwefelhaltige Substanz, 2. einen mit KJ Jodoform bildenden Stoff, 3. *Ameisensäure* und 4. *Essigsäure*, und zwar von dieser letzteren 1 Mol. für je 2 Mol. Glucosamin.

2. Darstellung von Glucosamin aus Sputummucin. Kocht man Mucin mit konz. HCl, so erhält man ein Destillat, das keine Furfurolrkk. giebt, dagegen enthält die Zersetzungsflüssigkeit wahrscheinlich *Lävulinsäure* und liefert ein bei 191—195° schm. Hexosazon; im Mucin ist somit keine Pentose, sondern nur eine oder mehrere Hexosen vorhanden. Vf. vermutete zunächst die Ggw. von Galaktose; indessen läfst sich bei der Oxydation von Mucin mit HNO_3 keine Schleimsäure nachweisen.. — Nach vielen vergeblichen Verss. erwies sich das nachstehende Verf. als geeignet zur Abscheidung des Kohlehydrats aus dem Mucin. Die von den Albumosen möglichst befreite Zersetzungsflüssigkeit wird mit Benzoylchlorid (10 g pro 1 g Zucker) und 10%iger Natronlauge (100 ccm pro 1 g Zucker) versetzt, und die ausgeschiedenen Benzoate werden in A. gel., wobei die Benzoate der Albumosen oder Peptone ungel. zurückbleiben. Aus der alkoh. Lsg. krystallisiert (mit Tetrabenzoat verunreinigtes) *Glucosaminpentabenzoat* aus; trägt man die aus dem A. sich abscheidenden Benzoate in W. ein, so wird dies letztere durch Aufnahme von Benzoësäure sauer, u. die Benzoate werden unter B. niedrigerer Benzoylprodd. des Glucosamins weich, harzartig und amorph. Sowohl aus den krystallisierten wie aus den amorphen Benzoaten läfst sich durch 24—48stündiges Erwärmen mit HCl (D. 1,100) im Einschlufsrohr auf 100° C. unter Schütteln das *Glucosaminchlorhydrat* darstellen. Da das aus dem Sputummucin erhaltene Prod. $[\alpha]_D = + 69{,}9°$ zeigt, während für Glucosaminchlorhydrat aus Chitin $[\alpha]_D = + 69{,}5-74{,}6°$ angegeben wird, und da es ferner gewöhnliches Phenylglucosazon giebt, so kann an seiner Identität mit dem Glucosamin aus Hummerpanzern (Chitosamin) nicht gezweifelt werden, zumal auch die krystallographische Unters. volle Übereinstimmung ergab.

Auch *Submaxillarismucin* und *Pseudomucin* aus Ovarialcysten liefert Glucosamin. Dagegen gelang es **A. Stähelin** (im Lab. des Vf.'s) nicht, aus dem Nasen*knorpel* des Schweines Glucosamin zu erhalten; die reduzierende Lsg. gab ein Benzoat, bei dessen Spaltung mit HCl kein Glucosaminchlorhydrat, sondern ein nicht drehender Sirup resultierte, und beim Kochen des Knorpels mit konz. HCl wurde ein Destillat gewonnen, welches alle Furfurolrkk. lieferte. Dies Ergebnis ist angesichts der Annahme von SCHMIEDEBERG, wonach die Knorbelsubstanz Glucosamin enthält, besonders bemerkenswert.

Ebensowenig konnte **Lüthje** (im Lab. des Vf.'s) aus grofsen Mengen *Pankreasnukleoproteïd* Glucosamin gewinnen; er erhielt optisch inaktive reduzierende Lsgg.

Vf. warnt davor, die Ggw. des Glucosamins in einzelnen Eiweifskörpern zur Erklärung der Zuckerb. aus Eiweifs im Organismus heranzuziehen, und spricht die bereits öfters ventilierte Ansicht aus, dafs für diesen Vorgang besonders die Leucingruppe des Eiweifsmoleküls in Betracht komme.

Endlich berichtet Vf. über Verss., welche **Weydemann** über die Abspaltung von *tierischem Gummi* aus Submaxillarismucin anstellte. Die Verss. führten nicht zur Isolierung eines einheitlichen Körpers, zeigten jedoch, dafs aus den Mucinen durch Einw. von Alkalien, durch Erhitzen mit W. im PAPIN'schen Topf und durch peptische und tryptische Verdauung Substanzen abgespalten werden, welche die Eigenschaften des sogen. tierischen Gummis besitzen, aber N enthalten. (Z. Biolog. **42**. [Jubelband für C. VOIT]. 468—564. 6/11. Basel. Medizin. Klinik.) BURIAN.

Theodor Panzer, *Ein geschwefeltes und gechlortes Derivat des Caseïns.* Sättigt

man eine durch Oxydation von Organen mit HCl und $KClO_3$ erhaltene Fl. mit H_2S, so bildet sich stets ein hellbrauner, in NH_3 und $(NH_4)_2S$ ll. Nd. Auch aus reinem Caseïn liefs sich ein solcher Nd. darstellen, der in W., verd. NaCl- und NH_4Cl-Lsg., verd. SS., A., Ä., PAe., Chlf., Bzl. und Amylalkohol unl., dagegen ll. in Eg und essigsäurehaltigem A., sowie in verd. Laugen und Na_2CO_3, resp. $(NH_4)_2CO_3$ war. Die Lsg. in wenig Alkali reagiert sauer. Die Substanz giebt keine Farbenrkk. der Eiweifskörper, wird aber aus ihrer neutralen Lsg. durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ oder Vollsättigung mit $MgSO_4$ oder NaCl ausgefällt. Pepsin-HCl löst das Prod. nicht auf. Zus.: 43,14 % C, 5,10 % H, 10,08 % N, 8,86 % S, 0,42 % P, 8,36 % Cl, 24,04 % O. Von den 8,86 % S sind 0,39 % als bleischwärzender Schwefel abspaltbar, 0,17 % sind bereits in oxydierter Form vorhanden; Cystin und Rhodangruppen konnten nicht gefunden werden. Bei der Spaltung mit konz. HCl wurde H_2S abgespalten; beim Durchleiten von Wasserdampf durch die Zers.-Fl. ging in die Vorlage Schwefel über. Der Dest.-Rückstand gab an Ä. eine S-haltige N-freie Substanz ab, welche in Lauge und NH_3 l. war und alkal. Bleilsg. schon in gelinder Wärme schwärzte (Hydrosulfid, Sulfid, Thiosäure?). Aus dem mit Ä. erschöpften Dest.-Rückstand wurde Leucin, aber weder Glutaminsäure, noch Tyrosin erhalten. Beim Schmelzen der Substanz mit Ätzkali wurden Prodd., welche nicht sicher als Bernsteinsäure, Milchsäure und höhere Fettsäuren charakterisiert werden konnten, sowie Rkk. erhalten, die auf ein aromatisches Spaltungsprod. von Phenolnatur hinwiesen. (Ztschr. physiol. Ch. **33.** 595—608. 31/10. [16/9.] Wien. Univ.-Lab. f. medizin. Chemie.) BURIAN.

Schüle, *Über die Beeinflussung der Salzsäurekurve durch die Qualität der Nahrung.* Im Anschlufs an das Werk von PAWLOW über: „Die Arbeit der Verdauungsdrüsen" (Wiesbaden 1898), sucht Vf. die Frage experimentell zu beantworten, inwieweit die Verss. des Genannten am Hunde mit den Befunden am normalen menschlichen Magen übereinstimmen. Die hierbei erlangten Resultate führten ihn zu weiteren Verss. über die Beeinflussung der Salzsäuresekretion durch die Qualität der eingeführten Speisen. Es stellte sich dabei heraus, dafs die Verschiedenheit der letzteren nur von geringem Einflufs auf den prozentualen Säuregrad des Chymus ist. Beim gesunden Menschen verläuft die Salzsäurekurve nach Probefrühstück u. Probemahlzeit nahezu gleich, was die Höhe derselben betrifft. Beim kranken Magen wirken die beiden Probeessen manchmal verschieden, weshalb anzuraten ist, bei Verss. womöglich beide anzuwenden. (D. Arch. klin. Med. **71.** 111—32. 30/20. Freiburg i. B.) PROSKAUER.

Gustav Simon, *Beitrag zur Kenntnis der Eiweifskörper der Kuhmilch.* Bei einem Vergleich der verschiedenen Methoden zur *Ausfällung des Gesamteiweifses aus Milch* fand Vf., dafs ALMÉN'sche Gerbsäurelsg. und Phosphorwolframsäure vollständige Ausfällung der Eiweifskörper der Milch bewirken und übereinstimmende Resultate geben. Fällung der Milch mit Trichloressigsäure liefert nur in unverdünnter Milch richtige Werte. Die Fällung der Milch nach den Methoden von RITTHAUSEN und J. MUNK ergiebt gleichfalls ganz verläfsliche Resultate, ist aber zeitraubender als die ersterwähnten Verf. Durch Metaphosphorsäure und durch das RIEGLER'sche Asaprolreagens (Asaprol = Calciumsalz der β-Naphtolmonosulfosäure) werden die Eiweifskörper etwas — aber nur sehr wenig — unvollständiger gefällt, als nach den vorgenannten Methoden. Das Filtrat vom Eiweifsnd. enthält in allen Fällen Extraktiv-N.

Zur *quantitativen Trennung des Caseïns von Albumin und Globulin der Milch* empfiehlt sich vor allen anderen das Verf. von HOPPE-SEYLER (Essigsäure und CO_2-Strom), sowie jenes von SCHLOSSMANN (Fällung des Caseïns mit Kalialaun). Bei Sättigung der Milch mit $MgSO_4$ oder NaCl erhält man für das Caseïn zu hohe Werte,

da mit dem letzteren auch das Globulin der Milch ausfällt. Die Bestimmung des Caseïns nach LEHMANN durch Aufgiefsen der Milch auf poröse Thonplatten und Abschaben des nicht aufgesaugten Rückstandes giebt gleichfalls zu hohe Zahlen, weil man dabei stets ein Gemenge von Caseïn, Globulin und anderen N-haltigen Stoffen erhält.

Die Unters. der Milch von Kühen während der Laktation ergab, dafs das *Colostrum* viel (etwa 6 mal) eiweifsreicher ist als die Milch; an dieser Erhöhung ist vorwiegend das Milchalbumin beteiligt, welches im Colostrum in 2—3 mal so grofser Menge vorhanden ist als das Caseïn, während es in der Milch nur ca. $^1/_5$—$^1/_6$ des Caseïns ausmacht. Die Menge der Eiweifsstoffe — besonders des Albumins — nimmt aber rasch ab, so dafs nach ca. 3 Tagen die normalen Verhältnisse erreicht sind. Während der Dauer der Laktation ist das Verhältnis des Caseïns zum Albumin und zu den Extraktivstoffen ungefähr 4 bis 5 : 1 : 0,5; dabei nimmt die Summe der Eiweifskörper allmählich ab. Gegen Ende der Laktation erhöht sich die Gesamtmenge der Eiweifsstoffe ziemlich stark; besonders wächst die Albuminmenge erheblich, so dafs das obige Verhältnis die Werte 2 : 1 : 0,2 annimmt. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 465—541. 31/10. [14/8.] Halle a. S. Lab. d. agrikulturchem. Versuchsstation.) BURIAN.

C. Jackson, *Über die Zersetzung der Eiweifssubstanzen bei Menschen, welche sich starken Strapazen unterworfen haben.* Bei mehreren Personen verschiedenen Alters und von verschiedener körperlicher Übung bestimmte Verf. D. des Harnes, Stickstoff des Harnes, Harnstoff des Harnes und berechnete das Verhältnis von Harnstoff zu Ammoniak, im Harne sowohl im Stadium der Ruhe, als auch bei einer starken Bergtour. Er findet als Einflufs der Anstrengung, dafs der Harnstoffstickstoff im Verhältnis zu dem in anderen Verbb. ausgeschiedenen Stickstoff durch die Arbeit abgenommen hat. Diese Beobachtungen führen Verf. zu folgender Hypothese: „Die Strapaze ist ein pathologischer Zustand, in welchem die Ausscheidungsprodd. des Körpers nicht nur vermehrt, sondern andere geworden sind; hieraus erkennt man wohl eine Auflösung der Gewebe, wahrscheinlich der Muskelgewebe. Durch Übung kann man es erreichen, dieselbe Arbeit zu leisten, ohne Muskelzerstörung.“ (Atti R. Accad. dei Lincei Roma, [5] **10**. II. 186—88. Bern. Physiolog. Institut.) FROMM.

Otto Cohnheim, *Die Umwandlung des Eiweifs durch die Darmwand.* SALVIOLI, HOFMEISTER und NEUMEISTER haben bekanntlich gezeigt, dafs Pepton bei Berührung mit überlebender Darmwand verschwindet, dafs sich im Blute von Tieren, die Eiweifsstoffe verdauen, kein Pepton findet, und dafs in die Blutbahn eingebrachtes Pepton — im Gegensatze zu verfüttertem Pepton — unverändert durch die Nieren ausgeschieden wird. Diese Thatsachen erklärte man bisher durch die Annahme, dafs das bei der Verdauung entstehende Pepton durch die Darmwand in Eiweifs zurückverwandelt werde. Vf. zeigt indessen, dafs das Verschwinden des Peptons nicht auf Rückverwandlung in Eiweifs, sondern auf enzymatischer Spaltung in krystallinische Prodd. beruht. — Zur Herstellung der für die Verss. nötigen Peptonlsg. wurde Rindfleisch mit Pepsin und Oxalsäure verdaut; die von der Oxalsäure befreite Lsg. gab starke, noch bei 1000facher Verdünnung wahrnehmbare Biuretrk., mit Ammonsulfat aber nur geringe Ndd., enthielt also der Hauptsache nach Amphopepton. Wurde diese Lsg. zu verd. Blut oder zu RINGER'scher Fl. zugesetzt, in dies Gemisch überlebender Hunde- oder Katzendarm geworfen und O_2 durchgeleitet, so gab die Fl. nach 2 Stunden (nach vorausgehender Beseitigung des koagulabeln Eiweifses) keine Biuretrk., hingegen starke krystallinische Fällung mit Phosphorwolframsäure, und enthielt dabei noch den gesamten in Form von Pepton zugesetzten N. Offenbar hatte also eine Spaltung des Peptons stattgefunden. — Um zu entscheiden, ob diese Spaltung durch ein Enzym bewirkt werde, extrahierte Vf.

(mit Sand verriebene) Dünndarmschleimhaut vom Hunde mit alkal. physiologischer NaCl-Lsg. und prefste den Extrakt ab; der letztere besafs in hohem Mafse die Fähigkeit Pepton, zu spalten. Wurde der Extrakt zu $^{3}/_{5}$ mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt, so entstand ein Nd., der in W. suspendiert und dialysiert wurde, wobei der gröfste Teil der Eiweifsstoffe unl. wurde, während etwas Eiweifs und das peptonspaltende Enzym, welches Vf. *Erepsin* nennt, in Lsg. ging. Das Erepsin spaltet Magenpepton schnell, auch auf tryptische Peptone wirkt es ein; von den in WITTE-Pepton vorhandenen Albumosen wurden die primären Albumosen durch das Erepsin anscheinend nicht angegriffen, dagegen wurde Deuteroalbumose B vollständig gespalten. Auf native Eiweifskörper (Fibrin, Serumalbumin, Serumglobulin) wirkt das Erepsin nicht ein. — Das Erepsin wird durch Kochen zerstört, durch 2stündiges Erwärmen auf 63° C. und durch A. geschwächt; es wirkt bei schwach alkal. und neutraler Rk., nicht aber bei saurer Rk., ohne übrigens durch die letztere zerstört zu werden. Wegen seiner Unwirksamkeit gegen natives Eiweifs kann das Erepsin nicht identisch sein mit den Fermenten der Autolyse (Pseudopepsin); es ist auch nicht identisch mit PAWLOW's „Ferment der Fermente", da es nicht, wie dies letztere, die Wirkung anderer Fermente erhöht, sondern seine Wirksamkeit auch gekochten Peptonlsgg. gegenüber ungeschwächt entfaltet. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 451—65. 31/10. [11/8.] Heidelberg. Physiolog. Institut.) BURIAN.

F. Erismann, *Die Brotsurrogate in Hungerszeiten und ihre Ausnutzung im menschlichen Verdauungskanal.* Verschiedene Brote, welche in Rufsland bei der Hungersnot im Winter 1891/92 zur Verwendung kamen, und welche entweder neben etwas Roggenmehl Gerstenschlempe, Kartoffelmehl, Prefsrückstände von Sonnenblumensamen, Zuckerrübenrückstände, Hirsemehl, Roggenkleie, oder aber neben etwas Weizenmehl, Maismehl, Kartoffelschlempe, Roggenkleie, oder endlich nur Roggenkleie, Chenopodiumsamen und Polygonumsamen enthielten, wurden der Unters. unterzogen.

Nach den Analysen, welche die Schüler des Vf.'s: **Blauberg, Kotzin, Orloff**, ausführten, enthielten diese Brote 38—53% W., 13—18,7% (nur ein Sonnenblumensamenbrot 40%) Eiweifsstoffe, 0,3—2,7% (nur ein Sonnenblumensamenbrot 12%) Fett und 0,9—14,7% Rohfaser.

Mit den Broten stellte **N. Popoff** an zwei Soldaten Ausnutzungsverss. an. Die Ausnutzung der Trockensubstanz, der Aschebestandteile und der Eiweifsstoffe war — ausgenommen bei den eigentlichen Hungerbroten: dem Strohbrot, Polygonumbrot und Chenopodiumbrot — eine ziemlich günstige. In allen Fällen aber trat bei der ausschliefslichen Brotnahrung ein N-Verlust vom Körper ein: am wenigsten bei Erbsenbrot, mehr bei Weizen- und Roggenbrot, noch mehr bei den verschiedenen Brotsurrogaten und am meisten bei den eigentlichen Hungerbroten. (Z. Biolog. **42**. [Jubelband für C. VOIT.] 672—709. 6/11. Zürich.) BURIAN.

K. B. Lehmann u. **Erwin Voit**, *Die Fettbildung aus Kohlehydraten.* 1. Abhandlung. Zur Unters. der B. von Fett aus Kohlehydraten im Tierleibe verglichen Vff. zunächst den Fettgehalt von Gänsen, die drei Tage lang gehungert hatten, mit jenem von Gänsen, welchen 3—17 Tage hindurch Reis verfüttert worden war; es ergab sich indessen schon bei den ungefütterten Kontrolltieren ein solches Schwanken des Fettgehalts, dafs die Verss. aufgegeben und an ihrer Stelle Stoffwechselverss. angestellt werden mufsten. Diese letzteren lieferten das Resultat, dafs im Körper der Gänse bei der Reisfütterung stets ein Ansatz von C erfolgte, der um so gröfser war, je länger die Fütterung dauerte (Z. Biolog. **42**. [Jubelband für C. VOIT.] 619—71. 6/11.) BURIAN.

Emil Fromm und **Hermann Hildebrandt**, *Über das Schicksal cyklischer Terpene und Campher im tierischen Organismus.* 1. Mitteilung. Im Anschlufs an

ihre Arbeiten über die chemische Zus. (E. FROMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2025; **33**. 1191; C. **98**. II. 786; **1900**. I. 1220) u. das physiologische Verhalten (H. HILDEBRANDT, Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **45**. 150; C. **1901**. I. 53) der Bestandteile des Sadebaumöles haben Vff. nunmehr das Schicksal einiger Terpene, nämlich des *Pinens*, *Camphens*, *Phellandrens* und *Sabinens*, sowie zweier Campherisomeren, des *Sabinols* und *Thujons* im Tierkörper untersucht, indem sie diese Substanzen Kaninchen verfütterten u. dann deren Harn auf die Anwesenheit gepaarter Glucuronsäuren prüften. Sämtliche oben genannte Stoffe werden als gepaarte Glucuronsäuren ausgeschieden. Zur Darst. der gepaarten Glucuronsäuren wurde der Harn (nach vorheriger Behandlung mit Baryt und neutralem Bleiacetat) mittels basischen Bleiacetats ausgefällt, der Nd. mit H_2S zerlegt u. die Fl. bei höchstens 40° eingeengt. Zur Darst. der Paarlinge wurde der Harn mit starker HCl destilliert, das in der Vorlage angesammelte Öl abgehoben und zur Entfernung der Phenole mit Alkali geschüttelt und der alkaliunl. Teil des Öles fraktioniert. Endlich wurde in einigen Fällen versucht, Oxydationsprodd. der gepaarten Glucuronsäuren zu erhalten, indem der Harn unter Kühlung mit Permanganat versetzt, filtriert u. bei alkal. Rk. eingeengt wurde; dann wurde mit H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert; der Ä. hinterläfst beim Verdunsten die sauren Oxydationsprodd. der gepaarten Glucuronsäuren.

Mittels dieser Verf. fanden Vff. die folgenden Thatsachen:

1. Die Terpene, $C_{10}H_{16}$, die sich nicht als solche mit Glucuronsäure paaren können, werden im Tierkörper zunächst zu *Terpenolen*, $C_{10}H_{15}OH$, oxydiert. Bei der Spaltung der Terpenolglucuronsäuren erhält man entweder das Terpenol (z. B. *Camphenol*) selbst oder aber die durch Säureeinwirkung unter Wasserabspaltung aus den betreffenden Terpenolen (z. B. dem *Pinenol*, *Phellandrenol* u. *Sabinenol*) entstandenen Cymole, $C_{10}H_{14}$. Bei der Oxydation von Sabinenolglucuronsäure gewinnt man eine bei 320° noch nicht schmelzende S.

2. Campherisomere, $C_{10}H_{16}O$, welche, wie das *Sabinol*, eine Hydroxylgruppe enthalten, werden im Tierkörper ohne weiteres mit Glucuronsäure gepaart. Bei der Spaltung der Sabinolglucuronsäure erhält man nicht das Sabinol selbst, sondern das p-Cymol, welches stets aus dem ersteren durch Einw. von Mineralsäuren entsteht. Bei der Oxydation von Sabinolglucuronsäure gewinnt man eine S., der die Formel $C_{11}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_{14}O_5$ zukommt; offenbar wird also nicht der ganze Glucuronsäurerest wegoxydiert.

3. Campherisomere, $C_{10}H_{16}O$, welche eine Carbonylgruppe enthalten, werden im Tierkörper entweder, wie dies für Campher und Fenchon von SCHMIEDEBEG und RIMINI gezeigt worden ist, durch Oxydation zu $C_{10}H_{18}O_2$ (Campherol, Fenchonol), oder aber, wie Vff. dies beim *Thujon* fanden, durch Hydratation zu $C_{10}H_{18}O_2$ *(Thujonhydrat)* in Hydroxylprodd. übergeführt, welche sich dann mit Glucuronsäure paaren. Bei der Spaltung der Thujonhydratglucuronsäure erhält man nicht das Thujonhydrat, sondern einen daraus durch die Säureeinwirkung unter Abspaltung von $2H_2O$ entstandenen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{14}$.

Pinenolglucuronsäure. Krystallisiert nicht; liefert bei der Spaltung einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{14}$, vom Kp. 175—176°.

Phellandrenolglucuronsäure. Krystallisiert nicht; liefert bei der Spaltung ein krystallisiertes Phenol, $C_{10}H_{14}O_2$, vom F. 142° u. ein Cymol, $C_{10}H_{14}$, vom Kp. 174—176°.

Camphenolglucuronsäure. Krystallisiert nicht; liefert bei der Spaltung *Camphenol*, $C_{10}H_{15}OH$, vom Kp. 202—204°.

Sabinenolglucuronsäure. Krystallisiert nicht; liefert bei der Spaltung ein Cymol und bei der Oxydation neben geringen Mengen einer bei 220° schm., in W. ll. S. eine in W. wl., in A. ll. S., die bei 320° noch nicht schm. und entweder eine zweibasische S. $C_9H_8O_4$ oder $C_9H_8O_4$, oder aber eine dreibasische S. $C_{13}H_8O_6$ oder $C_{13}H_{12}O_6$ darstellt.

Sabinolglucuronsäure. Krystallisiert nicht; liefert bei der Spaltung p-Cymol u. bei der Oxydation eine in W. wl., bei 198° schm. S. $C_{11}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_{14}O_5$.

Thujonhydratglucuronsäure. Das Kaliumsalz, $C_{16}H_{25}O_5K$, krystallisiert; es wurde bereits (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **45**. 120; C. **1901**. I. 53) irrtümlicherweise als *thujonoxydglucuronsaures Kalium* beschrieben. Liefert bei der Spaltung einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{14}$, vom Kp. 170—180°. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 579 bis 594. 31/10. [11/9.] Freiburg. Med. Abteil. des chem. Univ.-Lab. u. Berlin. Chem. Abteil. des physiol. Inst.) BURIAN.

Max Cremer, *Über die Verwertung der Rhamnose im tierischen Organismus und einige damit zusammenhängende Fragen der Physiologie der Kohlehydrate.* Durch ein an einem Hunde ausgeführtes Experiment und durch vier an Kaninchen angestellte Verss., in welch' letzteren der Harn-N und der respiratorische C bestimmt wurde, zeigt Vf., dafs von verfütterter Rhamnose zwar ein Teil den Organismus unverändert mit dem Harn verläfst, dafs aber der im Körper zersetzte Anteil der Rhamnose isodynam verwertet wird. Die Rhamnose übt somit eine ersparende Wirkung auf die Zers. des Fettes aus, indem sie an Stelle von solchem zu CO_2 und W. verbrannt wird. (Z. Biolog. **42**. [Jubelband für C. VOIT.] 428—67. 6/11. München. Physiolog. Inst.) BURIAN.

Analytische Chemie.

F. P. Treadwell, *Die Anwendung des Kaliumpercarbonats als Ersatz für Wasserstoffperoxyd.* Kaliumpercarbonat wird von der Aluminium-Gesellschaft in Neuhausen (Schweiz) sehr rein geliefert, es ist ca. 80%ig., enthält nur geringe Mengen Chlorid und Sulfat als Verunreinigung und ist im trocknen Zustande unbegrenzt haltbar. Durch Einwerfen des Salzes in verd. k. S. erhält man jederzeit H_2O_2. Die so erhaltene Lsg. eignet sich ganz vortrefflich zur qualitativen Nachweisung des Titans, Vanadins, Chroms, Cers und zur Oxydation von Ferrosalzen zu Ferrisalzen. Auch dort, wo alkal. Wasserstoffperoxyd als Reagens erforderlich ist, läfst sich das Kaliumpercarbonat in vielen Fällen ganz ausgezeichnet verwenden. So lassen sich Schwefelwasserstoff, lösliche Sulfide und Sulfosalze leicht zu Schwefelsäure, Mangan, Nickel und Kobaltsalze zu höheren Oxyden, Chromisalze zu Chromaten oxydieren. Hypochlorite und Hypojodite werden durch dasselbe glatt zu Chlorid, bezw. zu Jodid reduziert. (Chem.-Ztg. **25**. 1008. 13/11. Analyt. Lab. d. eidgen. Polytechnikums in Zürich.) WOY.

Walther Hempel, *Zur Heizwertbestimmung der Brennmaterialien.* Die Heizwertbestimmung nach PARR-LUNGE (S. 658) bietet nach Vf.'s Überzeugung nicht so wesentliche Vorteile, dafs man von der Verbrennung in der Bombe nach BERTHELOT abgehen sollte. In den meisten Fällen wird man zu einem Trocknen der Kohlen schreiten müssen. Das Arbeiten mit bei 100—105° getrockneter Kohle ist aber wegen der Hygroskopizität derselben mifslich. Der App. ist aufserdem teurer, wie die vom Vf. konstruierte, durch AUG. KÜHNSCHAF & SÖHNE in Dresden beziehbare Bombe, welche alles in allem 220 M. kostet und sehr genaues und leichtes Arbeiten gestattet. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1162—63. 12/11.) WOY.

P. Kley, *Mikrochemische Untersuchung des Thees und einige Beobachtungen über das Caffeïn.* Nach folgendem Verf. ist es möglich, ein Bruchstück ($^1/_4$—$^1/_8$) eines Theeblattes auf seinen Caffeïngehalt zu prüfen und so eine eventuelle Verfälschung des Thees mit bereits gebrauchten Theeblättern nachzuweisen. Diese Methode hat den Vorzug vor den anderen, dafs die verdächtigen Blätter erhalten bleiben

u. nach erfolgter Unters. direkt als Beweismaterial dienen können. Man pulverisiert einen Teil des verdächtigen Theeblattes zusammen mit der gleichen Menge Ätzkalk und etwas W., trocknet die M. bei 100°, bringt das Pulver in ein kleines, einen Asbestpfropf enthaltendes Filtrierröhrchen, fügt 2—3 Tropfen 70%ig. A. hinzu, saugt ab und läfst das Filtrat verdunsten. Den Rückstand bringt man auf ein kleines Glimmerblättchen, umgiebt ihn dort mit einem $^1/_2$ mm hohen Asbestring von 1 cm Durchmesser u. bedeckt die so gebildete Zelle mit einer Glasplatte. Hält man das Glimmerblättchen 1—2 Sekunden lang über eine kleine Gasflamme, so sublimiert das Caffeïn an die obere Glasplatte.

Das Sublimat besteht, u. Mkr. betrachtet, aus einem amorphen Zentrum u. an dieses sich anschliefsenden langen Nadeln. Sind letztere nicht vorhanden, so genügt es, die Glasplatte anzuhauchen, um sie hervorzubringen. Das amorphe Zentrum besteht aus wasserfreiem Caffeïn, welches durch Anhauchen und Ritzen mit einem Platindraht, mit dem man zuvor einen Caffeïnkrystall zerbrochen hatte, in die nadelförmigen Krystalle des Caffeïnhydrats übergeführt werden kann. Caffeïnhydrat löscht den polarisierten Lichtstrahl zwischen zwei gekreuzten Nikols bei 31°, wasserfreies Caffeïn bei 90° aus. Krystallisiert man Caffeïn aus W. von 70° um, so erhält man die kurzen, dicken Nadeln des wasserfreien Caffeïns; sät man in die Mutterlauge Krystalle des Hydrats aus, so krystallisieren die seidenglänzenden Nadeln des wasserhaltigen Caffeïns aus. Aussäen von Krystallen des Hydrats u. Entfernen der zuerst gebildeten Krystalle ist der beste Weg zur Erzielung von reinem Caffeïnhydrat. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 344—51. [April.] Delft. Mikrochem. Lab.) DÜSTERBEHN.

Charles A. Peters und **Seth E. Moody**, *Die Bestimmung der Persulfate.* Vff. haben vergleichende Unterss. mit den bisher zur Bestimmung der Persulfate vorgegeschlagenen Methoden ausgeführt. Die Methode von LE BLANC und ECKARDT (Z. f. Elektrochemie. **5**. 355; C. **99**. I. 637) giebt gute Resultate, sei es dafs man die Persulfatlsg. mit Ferroammonsulfat auf dem Wasserbade 10 Minuten auf 60—80° erhitzt oder 11 Stunden bei Zimmertemperatur stehen läfst. Bei einem blinden Vers. zeigte in letzterem Falle die Ferroammonsulfatlsg. keine Veränderung, möglicherweise weil diese Lsg. schon längere Zeit gestanden hatte und dadurch völlig sauerstofffrei geworden war.

Die Methode von GRÜTZNER (Arch. der Pharm. **237**. 705; C. **1900**. I. 435) giebt unbefriedigende Resultate, da die zur Verwendung kommenden Reagenzien schon an und für sich etwas Jodlsg. verbrauchen, 0,06—0,19 ccm. Berücksichtigt man jedoch diese Menge, so werden die Resultate gut.

Bei der Methode von MONDOLFO (Chem. Ind. **23**. 699; C. **99**. II. 630) ist die Zers. des KJ durch das Persulfat keine vollständige, selbst bei längerer Erhitzung. Bei der Methode NAMIAS (L'Orosi **23**. 218; C. **1900**. II. 806) ist die Zers. des Persulfats in den vorgeschriebenen 10—12 Stunden durchaus unvollständig und abhängig von der Menge vorhandener Schwefelsäure. Bei Fernhaltung von Luft wird weniger Jod in Freiheit gesetzt. Bei den beiden letzten Methoden wurden durchschnittlich statt 0,1219 g Persulfat nur 0,1208 g gefunden. (Am. J. Science, SILLIMAN. [4] **12**. 367. November. Kent. Chemical Laboratory of Yale University.) WOY.

J. Cavalier, *Acidimetrie der Phosphorsäure mit Erdalkalien.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 903—5. 5/11. — C. **1901**. II. 146. 867.) HESSE.

Max Passon, *Ein Vorschlag zur Umgestaltung und Vereinfachung der Phosphatanalyse.* Der Vorschlag geht dahin, nicht wie bisher 5 oder 10 g Substanz einzuwägen, sondern so viel, dafs die gefundenen cg $P_2Mg_2O_7$ direkt Prozente P_2O_5 bedeuten, also 6,4 g : 500 ccm. Bei Thomasmehl würde dann zur Ausschüttelung eine

2,56%ige Citronensäurelsg. zu nehmen sein, da Vf. (Z. f. angew. Ch. **1896**. 677; C. **97**. I. 77) gezeigt hat, dafs sich die Ergebnisse bei Festhaltung des Verhältnisses Thomasmehl zu Citronensäure wie 5 : 7 nicht ändern. Der Gebrauch solcher Normalgewichte ist bei der Zuckeranalyse bereits lange üblich.

Man könnte auch bei Einwage von 5 g, wie bisher, die Lsgg. mit 32 oder 64 ccm-Pipetten abmessen. Auch dann würden die erhaltenen cg $P_2Mg_2O_7$ direkt Prozente angeben. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1134—36. 5/11.) Woy.

F. **Kretschmer**, *Methoden zur Untersuchung künstlicher Düngemittel.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der bei landwirtschaftlichen Versuchsstationen gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von N, P_2O_5, K und Ca. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1136—38. 5/11. [3/8.*] Vortrag im rheinischen Bezirksverein zu Bonn.) Woy.

G. **Lunge** und W. **Lohöfer**, *Untersuchungsmethoden für die Schmelzsoda der Zellstofffabriken. Analyse von Gemischen alkalischer Silikate, Carbonate, Sulfate und Hydroxyde.* (Vergl. S. 1285.) Die Unters. der Schmelzsoda geschieht bisher meist nach dem von Kirchner in dessen Werk: „Das Papier", angegebenen Gange, der nichts anderes als eine Übertragung der Untersuchungsweise der Leblanc-Rohsoda ist. Letztere ist aber bei Anwesenheit gröfserer Mengen Alkalisilikat, wie sie in der Schmelzsoda der Zellstofffabriken namentlich bei Verarbeitung von Stroh gegeben ist, nicht anwendbar. Eine Natriumsilikatlsg. wird durch Chlorbarium nicht glatt nach der Rk. $Na_2SiO_3 + BaCl_2 = 2NaClBaSiO_3$ zersetzt, die in Bariumsilikat übergeführte Menge beträgt nicht über 60%.

Vff. gründen ihren Untersuchungsgang der Schmelzsoda auf folgende analytisch belegte Beobachtungen: Reines Natriumsilikat liefert mit Phenolphtaleïn ungenaue, mit Methylorange genaue Resultate, d. h. der Umschlag tritt hier genau nach Umwandlung alles Natrons in NaCl ein. Eine Mischung von Carbonat und Silikat zeigt die gleichen Erscheinungen. Eine Mischung von Silikat und Hydroxyd oder Silikat, Hydroxyd und Carbonat liefert mit beiden Indikatoren genaue Resultate. Der Umschlag mit Phenolphtaleïn tritt ein, wenn alles Hydroxyd u. Silikat neutralisiert und das Carbonat in Dicarbonat umgewandelt ist, bei Methylorange nach Neutralisation des gesamten Alkalis. Durch Zugabe oder B. von NaCl wird SiO_2 in eine auf Phenolphtaleïn nicht als S. wirkende Form übergeführt. Natriumcarbonat läfst sich mit Phenolphtaleïn mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit titrieren, wenn auf 1 Mol. Na_2CO_3 mindestens 1,75 Mol. NaCl kommen, und die Konzentration höchstens 1 Gramm-Mol. der Natriumsalze, alles auf NaCl berechnet, im Liter beträgt.

Eine Mischung von Silikat und Sulfid oder beiden und Carbonat ist nicht mit Phenolphtaleïn, wohl aber genau mit Methylorange titrierbar. Eine Mischung von Silikat, Sulfid, Carbonat und Hydroxyd liefert mit Phenolphtaleïn Resultate, die mit den theoretisch verlangten bis auf $^1/_{10}$ ccm $^1/_5$ n. HCl übereinstimmen. Der Umschlag in farblos tritt ein, wenn Na_2SiO_3 und NaOH vollständig neutralisiert und Na_2CO_3 und Na_2S in $NaHCO_3$ und NaHS übergegangen ist, bei Methylorange zeigt der Umschlag die Neutralisation des gesamten Alkalis an.

Zur Analyse löst man 50 g des gepulverten Durchschnittsmusters durch längeres Schütteln mit etwa 500 ccm CO_2- und luftfreien W. von etwa 45° in verschlossenem Literkolben und verd. dann zur Marke. Das Unlösliche wird wie bei Rohsoda bestimmt. Zur Bestimmung der Alkalität werden 20 ccm mit $^1/_1$ n. HCl und Phenolphtaleïn auf farblos, dann mit Methylorange auf rosa titriert. Na_2SO_3: Aus 100 ccm Lsg. wird mit alkal. Zinklsg. (Zinkacetat mit NaOH bis zur Wiederlsg. versetzt) das Na_2S gefällt, das Ganze auf 250 ccm gebracht, filtriert, 50 ccm Filtrat mit Essigsäure angesäuert und mit $^1/_{10}$ n. Jodlsg. und Stärke auf blau titriert. Na_2S: 20 ccm

werden mit luftfreiem W. auf ca. 200 ccm verd., mit Essigsäure angesäuert und mit $^1/_{10}$ n. Jodlsg. und Stärke rasch auf blau titriert, hiervon der für Na_2SO_3 ermittelte Jodverbrauch abgezogen. Na_2SiO_3: 20 ccm werden mit HCl zur Trockne eingedampft und die SiO_2 wie gewöhnlich bestimmt. Der Zusatz der HCl geschieht bei möglichster Luftabhaltung zur Vermeidung einer Oxydation von H_2S u. SO_2. Na_2SO_4 wird im Filtrat der SiO_2 bestimmt.

Eine von den Vff. analysierte Schmelzsoda hatte 36,72% Na_2CO_3, 14,20% Na_2SiO_3, 8,39% NaOH, 15,54% Na_2S, 0,25% Na_2SO_3, 3,26% Na_2SO_4, 10,82% Unlösliches. Nach KIRCHNER's Methode wären 31,76% Na_2CO_3 und 12,24% NaOH ermittelt worden. (Z. f. angew. Ch. **14.** 1125—34. 5/11. Techn. chem. Lab. des Polytechnikums Zürich.) WOY.

G. v. **Knorre**, *Über eine neue Methode zur Manganbestimmung.* Die VOLHARD'sche Permanganatmethode läfst bei Ggw. von Nickel zu hohe Manganwerte finden. Die HAMPE'sche Chloratmethode ist auch in ihrer Modifikation von UKENA zwar bei Ggw. von Nickel anwendbar, durch das Entwickeln reichlicher Mengen von Oxyden des Chlors jedoch recht lästig. Vf.'s Methode beruht darauf, dafs Manganoxydulsalze mit einem gewissen Überschufs von Ammonpersulfatsalzen einige Minuten zum Sieden erhitzt das Mangan in Form leicht filtrierbarer Mangansuperoxydhydrate ausscheiden. Zur Ausführung genügen 1,8 Teile Ammonpersulfat auf 1 Teil Mn-Salz. Die Fällung ist in geräumigen Erlenmeyerkolben, nicht in Porzellanschale vorzunehmen, am besten auf Asbestpappe. Den Nd. direkt zu glühen und zu wägen, empfiehlt sich nicht, da die Umwandlung in Mn_3O_4 lange Zeit in Anspruch nimmt, namentlich aber weil fremde Metalle meist in beträchtlichem Mafse mit niedergerissen werden.

Vf. erhielt dagegen bei mafsanalytischer Bestimmung des Manganniederschlages gute Resultate. Der abfiltrierte und ausgewaschene Nd. wird mit dem Filter in den zur Fällung benutzten Kolben gebracht, darin mit verd. Schwefelsäure übergossen, in einer gemessenen überschüssigen Menge von verd. titrierter Wasserstoffsuperoxydlsg. gel. und der Überschufs der letzteren durch Kaliumpermanganatlsg. zurücktitriert. Der Wirkungswert der Permanganatlsg. mufs zur Erhaltung richtiger Resultate in genau gleicher Weise an einer Manganlösung bekannten Gehaltes z. B. Mangansulfat oder $KMnO_4$ ermittelt werden, die theoretische Berechnung giebt zu wenig Mn. Die Ggw. kleinerer Mengen freier Schwefelsäure und Salpetersäure schadet nichts, gröfsere Mengen sind durch NH_3 und KOH abzusättigen. Nitrate, Zn-, Ni-, Al-, Fe-, Cu-Salze stören nicht, wohl aber Kobalt.

Dieses ist vor der Ausführung der Titration in der Weise zu entfernen, dafs die mit Ammoniak übersättigte Lsg. mit Schwefelammonium versetzt, darauf mit Schwefelsäure eben wieder angesäuert und das ausgeschiedene Kobaltsulfid abfiltriert wird. Das Filtrat wird durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit und darauf die Fällung des Mangans mit Persulfat in beschriebener Weise vorgenommen.

Die Titration des Mn-Nd. in der Fällungsfl. selbst ohne vorherige Filtration giebt infolge von Nebenrk. etwas zu hohe Resultate, so wirkt der Persulfatüberschufs auf H_2O_2 zersetzend ein, namentlich rasch in Ggw. von Kupfersalzen.

Bei Anwesenheit von Ferrisalzen ist zur Vermeidung schlechter Filtration darauf zu achten, dafs nicht allzugrofse Mengen von basischen Eisenoxydsalzen ausfallen. Man neutralisiert und fügt dann 10—20 ccm verd. Schwefelsäure, D. 1,17, zu. Abgesehen von der schlechten Filtrierbarkeit, scheint der Nd. ohne diesen Säurezusatz kleine Mengen von Überschwefelsäure mit niederzureifsen, welche sich nicht auswaschen und zu viel Mn finden lassen. Am vorteilhaftesten ist die Verwendung schwefelsaurer Erzlsgg. Kleinere Mengen von Chloriden schaden jedoch nicht, werden gleichwohl, wenn irgend thunlich, zu vermeiden sein.

Vf. erweist die Genauigkeit seiner Methode an Spateisenstein und Nickelstahl.

Von ersterem wurden 5—6 g in verd. Schwefelsäure gel., zu 500 ccm gefüllt und 100 ccm mit 100 ccm einer ca. 6%igen Ammonpersulfatlsg. 4 Minuten gekocht. Von Nickelstahl wird ca. 10 g in Salpetersäure D. 1,18 und konz. Schwefelsäure gel. zur Verjagung der Salpetersäure abgeraucht und ein aliquoter Teil durch 70—100 ccm Ammonpersulfat gefällt. Die Methode von MARSHALL (Chem. News **83**. 76; C. **1901**. I. 705) hat Vf. erst nachträglich kennen gelernt. MARSHALL erwähnt zwar die völlige Fällbarkeit von Mangan durch Persulfat, ohne aber auf die innezuhaltenden Versuchsbedingungen einzugehen. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1149—62. 12/11. Elektrochemisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg.) WOY.

Robert Cohn, *Eine neue Methode zur mafs- und gewichtsanalytischen Bestimmung von Quecksilber, Kupfer und Zink.* I. Die mafsanalytische Bestimmung des Quecksilbers gründet sich auf die Thatsache, dafs eine mit Eisenalaun versetzte und mit HNO_3 schwach angesäuerte Lsg., die Merkuriion enthält, bei Zusatz von Rhodanion infolge der B. von wenig dissociiertem Merkurirhodanid erst dann mit Ferriion Ferrirhodanid giebt, wenn das Verhältnis $1 Hg^{\cdot\cdot} : 2 CNS'$ überschritten wird. Der Umschlag von farblos in dunkelrot erfolgt ganz allmählich u. daher undeutlich. Ein vollkommen scharfer Umschlag läfst sich aber bei Anwendung eines Überschusses von Rhodanid u. Zurücktitrieren mit Silbernitrat erzielen, wobei allerdings Lsgg., die Chlorion enthalten, ausgeschlossen sind. Für die Ausführung sind dieselben Umstände wie bei der VOLHARD'schen Methode zu befolgen. Die Beleganalysen stimmen sehr gut. Bei der mafsanalytischen Bestimmung des Kupfers u. Zinks wird von der vom Vf. beobachteten Eigenschaft des Kaliumquecksilberrhodanids, mit Kupfer- und Zinksalzlösungen schwer l. Ndd. von der Form $M^{II}Hg(CNS)_4$ zu bilden, Gebrauch gemacht. Die Lsg. des Kaliumquecksilberrhodanids stellt man durch Lösen von 27 g $HgCl_2$ und 32 g $NH_4 \cdot CNS$, resp. 40 g KCNS in 1 l W. her. Der empirisch zu ermittelnde Titer hält sich längere Zeit. Die fragliche Cu-, resp. Zn-Lsg. wird durch einen Überschufs jener Lsg. gefällt, der Nd. durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäfs filtriert und ein bestimmter Teil des Filtrats mit Silbernitrat titriert. Für die Berechnung gilt die Beziehung $Cu^{\cdot\cdot} : SCN' = 1 : 2$. Die Methode gab folgende Resultate: 0,0597 g Cu für 0,0599 g und 0,0322 g Zn für 0,0324 g.

Die gewichtsanalytische Bestimmung beruht auf der Wägung des Kupfers und Zinks, das durch Fällen mit einem Überschufs der Kaliumquecksilberrhodanidlsg. erhalten wird. Der Nd. wird nach zweistündigem Stehen in der Kälte filtriert und mit k. W. ausgewaschen. Kupferquecksilberrhodanid wird entweder in Sulfür oder durch Glühen mit HgO in Kupferoxyd übergeführt (dies gelingt nur unvollständig). Der Zinkniederschlag wird auf letztere Weise verarbeitet. Die Methode kann auch umgekehrt zur Bestimmung von Quecksilber durch Zusatz von Zinksulfat und Alkalirhodanid benutzt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3502—8. 9/11. [Aug.] Berlin.) BÖTTGER.

D. A. Roche, *Über die Auffindung und Bestimmung der Oxalsäure im Wasserstoffsuperoxyd.* (Vgl. ARTH, S. 445 u. NICOLLE, S. 834.) Vf. bezweifelt, dafs die Verfälschung von Wasserstoffsuperoxyd mit Oxalsäure häufiger vorkommt, da sie ganz unzweckmäfsig ist. Zur Auffindung derselben neutralisiert man das H_2O_2, wenn es mehr als 5 g H_2SO_4 im Liter enthält, zum Teil mit NH_3 und fügt Ammoniumacetat und einige Tropfen einer $CaSO_4$- oder $CaCl_2$-Lsg. hinzu. Ist das H_2O_2 weniger sauer, kann man die Neutralisation mit NH_3 unterlassen. Zur Bestimmung der Oxalsäure verfährt man folgendermafsen: Man verdünnt die Probe, welche 0,1 bis 0,2 g Oxalsäure enthalten soll, auf ca. 200 ccm, bringt die Acidität der Fl. durch

Zusatz von entweder Essigsäure oder NH_3 auf ca. 2 g H_2SO_4 pro Liter, fügt ca. 2 g Ammoniumacetat hinzu u. versetzt die schwach sd. Lsg. tropfenweise mit Calciumacetatlsg. im Überschufs. Nach zwei- bis dreistündigem Absitzen filtriert man, wäscht durch Dekantation und löst den Nd. mit h. 5%ig. H_2SO_4 in das Fällungsgefäfs zurück. Die auf 70° erwärmte Fl. titriert man mit $KMnO_4$. Für ganz genaue Bestimmungen mufs man die Fällung wiederholen. (Mon. scient. [4] 15. II. 694. November.) FAHRENHORST.

Preisausschreiben. *Unterscheidung von echtem und gefälschtem Honig.* Die Leipziger Bienenzeitung schreibt einen Preis von 1000 Mark für ein Mittel aus, welches der Marktpolizei ermöglicht, leicht und sicher echten Honig von gefälschtem zu unterscheiden. Bedingung ist, dafs das Mittel vom Reichsgesundheitsamt Berlin oder wenigstens von einer deutschen Staatsbehörde der Marktpolizei zur Anwendung vorgeschrieben wird. — Zu näherer Auskunft sind bereit: Lehrer LIEDLOFF, Leipzig-Eutritzsch, Albertstrafse 2, und Pastor FLEISCHMANN, Jecha b. Sondershausen in Thüringen. (Red.)

A. Sartori, *Zum Nachweis künstlicher Süfsstoffe in Bier.* Zum Nachweis künstlicher Süfsstoffe in Bier benutzt Vf. das Verf. von WINDISCH in der von MORPURGO vorgeschlagenen Form. Wenn der mit Ä.-PAe.-Gemisch erhaltene, mit dünner Natriumdicarbonatlsg. aufgenommene Ausschüttelungsrückstand einen intensiv süfsen Geschmack hat, so ist die Verwendung eines künstlichen Süfsstoffes nachgewiesen. Zur Sicherung dieses Schlusses war der Beweis nötig, dafs natürliche Süfsstoffe im Sinne des Gesetzes vom 6. Juli 1898 bei dieser Methode nicht in den Ä.-PAe.-Auszug übergehen. Reine helle u. dunkle Lagerbiere, Kulmbacher Biere, sog. Jungbiere gaben keinen süfsschmeckenden Auszug, auch nicht nach Zusatz von Rohrzucker, Traubenzucker, Stärkezucker, Milchzucker, Malzextrakt, Glycerin, Mannit, Dextrin, Honig, Süfsholzwurzelpulver, Süfsholzextrakt, Auszügen von Datteln u. Feigen. Hieraus ergiebt sich, dafs nur solche Süfsstoffe in den mit Hilfe von Ä.-PAe. hergestellten Auszug übergehen, welche nach der Definition des Gesetzes vom 6. Juli 1898 als „künstliche" zu betrachten sind, und dafs daher ein süfs schmeckender Rückstand mit Sicherheit auf die Ggw. von Saccharin, Dulcin oder dgl. schliefsen läfst, ferner dafs sich das Verf. auch für die Unters. der übrigen in § 3 des citierten Gesetzes aufgezählten Fll., nämlich weinähnlicher Getränke, Fruchtsäfte, Konserven, Liköre, Sirupe etc. eignet. (Chem.-Ztg. 25. 953. 30/10. Breslau.) WOY.

Technische Chemie.

C. Stiepel, *Apparat zur Kontrolle des Kalkofenbetriebes.* Der Wert eines gebrannten Kalkes für die Scheidung der Diffusionssäfte in den Zuckerfabriken hängt von der in ihm enthaltenen Menge ablöschbaren Kalks ab. Von den Beimengungen, welche in den Kalksteinen vorkommen, bildet die SiO_2 nicht ablöschbares Calciumsilikat. Unter Umständen genügen schon 6,27% SiO_2, um innerhalb zweier Stunden bei einer normalen Kalkofentemperatur ein Totbrennen des Kalks zu verursachen. Aus der Analyse läfst sich nicht ohne weiteres ersehen, welcher Anteil des vorhandenen Kalks im gebrannten Kalk wirklich als Calciumoxyd bei der Scheidung ausnutzbar ist, und wieviel durch die Beimengungen bei dem Brennprozefs durch Silikatbildung verloren geht. Es ist dies eine Zahl, deren stetige rasche Erkenntnis für die Technik zweifellos zur Bemessung der für die Scheidung zu verwendende Menge Kalk von grofser Bedeutung ist. Vf. hat zu deren Feststellung ein Kalorimeter konstruiert, das leicht handlich in höchstens $^1/_4$ Stunde die Wertprüfung des

gebrannten Kalks gestattet. Der App., Fig. 51, besteht aus zwei Hartgummihohlkörpern, von denen der innere auf einer Spiralfeder ruht und durch diese fest an den Deckel gedrückt wird. Im inneren Cylinder steht ein Becherglas. Als Verschlufs dient ein sich durch Bayonettverschlufs festlegender Hartgummideckel mit zwei Bohrungen. *bc* ist ein Rührwerk mit einem ringförmigen Metallsieb, *a* ist ein besonders konstruiertes Thermometer, dessen Skala nicht in Grade Celsius eingeteilt ist, sondern derart, dafs beim Ablöschen der für jeden App. genau bestimmten Menge reinen Calciumoxyds (ca. 8 g) in 50 ccm W. das vor dem Vers. auf die Nullmarke eingestellte Thermometer bis zur Hundertmarke steigt, wobei die Strecke 0—100 ca. 15 cm beträgt. Diese Strecke ist in 100 gleiche Teile geteilt, so dafs also ein Teilstrich einem Prozent Calciumoxyd entspricht. Das Thermometer ist aufserdem für beliebige Temperaturen zwischen 15—25° C. auf den Nullpunkt einzustellen. Das bei jeder Bestimmung abzulöschende Quantum Kalk ist jedem Apparat in Form eines Gewichtstücks beigegeben, auf welchem zudem das Grammgewicht vermerkt ist.

Fig. 51.

Zur Bestimmung wird auf einem Tarierblech das Gewicht des Kalks in Form erbsengrofser Stücke abgewogen, wobei die genaue Abwägung zuletzt durch Zugabe von etwas feinem Kalk bewirkt werden kann. Die Kalkstücke werden auf das Sieb des Rührwerks gelegt und das feine Pulver in das Becherglas gegeben, in welchem sich 50 ccm W. befinden. Mittels der Schraube *b* wird das Rührwerk dabei so hoch festgehalten, dafs es beim nunmehr erfolgenden Aufsetzen des Deckels sich über dem W. befindet. Der Nullpunkt wird auf die gerade herrschende Temperatur des Raumes gebracht, die Schraube *b* gelockert und das Rührwerk in langsame ununterbrochene Bewegung versetzt, und zwar so lange, bis der Quecksilberfaden seinen höchsten Stand erreicht hat, wozu es bei brauchbaren Kalksteinen nur einer Zeit von etwa 1—2 Minuten bedarf. Die Ablesung an der Skala ergiebt sofort die Prozente ablöschbaren Kalks in dem untersuchten Kalkstein. Der gleiche App. mit anderer Thermometerskala kann natürlich auch zu gleichen Unterss. von Strontian oder Baryt etc. dienen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 897—902. Oktober.) Woy.

Karl Windisch, *Fluorhaltige Moste und Weine.* Ein von spanischen Weintrauben herstammender Most liefs sich nicht zur Vergärung bringen und war daher verdächtig, gärungswidrige Substanzen zu enthalten. Da die gebräuchlichsten Konservierungsmittel darin nicht vorhanden waren, so wurde auf Fluoride untersucht, und zwar mit Erfolg. Das gleiche Resultat ergab ein zweiter, ebenfalls aus spanischen Trauben bereiteter Rotweinmost. Ein in der Gärung steckengebliebener, aus deutschen u. spanischen Trauben erhaltener Rotwein war ebenfalls fluorhaltig. Man hat es also mit einer häufigeren Verwendung von Fluoriden zur Most- und Weinkonservierung zu thun. Da der Zusatz von Fluorverbb. zum Weine gesetzlich verboten ist, hat sich Vf. mit dem Nachweise derselben beschäftigt.

Von den Verff. zum Nachweise kann das Glasätzverf. in erster Linie empfohlen werden, wozu entweder die Asche benutzt werden kann oder bei zuckerreichen Fll. die Fällung des Fluors mit Ammoniumcarbonat und $CaCl_2$ oder mit Ätzkalk unter

Kochen. Den Nd. verascht man nach Ablösen vom Filter, da das Filtrierpapier fluorhaltig sein kann. Bei der zweiten Methode kann man grofse Mengen Wein verarbeiten, was die Sicherheit des Nachweises erhöht. — Für die quantitative Bestimmung des Fluors läfst sich die Fällungsmethode nicht verwerten; ein Teil des Fluors entgeht der Fällung. Auch die direkte Veraschung ist mit Verlusten von Fluor verknüpft. Sollte durch Verfeinerung des Verf. des Nachweises von Fluor in organischen Stoffen festgestellt werden, dafs dasselbe thatsächlich im Pflanzenreiche allgemein verbreitet ist, so kann auf einen künstlichen Zusatz von Fluorverbb. zu Wein, Bier etc. nur auf Grund einer quantitativen Bestimmung geschlossen werden. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 961—68. 1/11. Önochem. Vers.-Station Geisenheim.) PROSKAUER.

X. Rocques, *Die Weifsweine von Sauternes.* Vf. teilt Analysen von 7 Jahrgängen Originalgewächse von Chateau d'Yquem mit. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 366—71. 15/10.) WOY.

Aug. Schneegans. *Über die Zusammensetzung der süfsen Rosinenweine* (vergl. Arch. der Pharm. **239**. 91; C. **1901**. I. 1020). Die vom Vf. analysierten süfsen Rosinenweine (J. WEIRICH, Strafsburg) waren in der Weise hergestellt worden, dafs zerkleinerte Rosinen ohne jeden künstlichen Zusatz mit W. übergossen und einer sehr sorgfältig geleiteten Gärung unterworfen wurden. Die Menge des W. wurde in solchen Grenzen gehalten, dafs der nach vollendeter Gärung erhaltene Wein den an einen Süfswein zu stellenden Anforderungen entsprach. Die Weine waren vollkommen klar und hell- bis dunkelrotbraun gefärbt. Wein I. und II. war aus verschiedenen Sorten Korinthen, Wein III. aus Thyrarosinen hergestellt worden.

	I.	II.	III.
D.	1,0265	1,0249	1,0131
Alkohol, Gewichtsprozente	11,34	12,03	12,19
Alkohol, Volumprozente	14,29	15,16	15,36
Extrakt	11,55	11,36	8,35
Zuckerfreier Extraktrest	4,15	4,13	6,03
Mineralbestandteile	0,298	0,299	0,584
Freie Säure	0,96	0,79	0,73
Flüchtige Säure	0,18	0,13	0,11
Nichtflüchtige Säure	0,73	0,63	0,59
Gesamtweinsteinsäure	0,17	0,16	0,10
Freie Weinsteinsäure	0	0	0
Weinstein	0,11	0,15	0,13
Weinsteinsäure an alkal. Erden gebunden	0,08	0,04	0
Glycerin	1,27	1,32	1,06
Invertzucker	7,40	7,23	2,32
Rohrzucker	0	0	0
Schwefelsäure	0,034	0,031	0,025
Phosphorsäure	0,055	0,054	0,092
Gerb- und Farbstoff (nach NEUBAUER-LÖWENTHAL)	0,09	0,11	0,19
Stickstoff	0,027	0,026	0,050

(Arch. der Pharm. **239**. 589—91. 30/10. Strafsburg i/E. Bürgerspital.) DÜSTERB.

G. Sonntag, *Ergebnisse der Weinstatistik für 1899.* In dieser Abhandlung sind die Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik für das Jahr 1899 in ähnlicher Weise zusammengestellt, wie dies für die früheren Jahre geschehen ist (für 1898 vgl. Arbb. Kais. Ges.-A. **17**. 472; C. **1901**. I. 142). Unter den Tabellen, welche die Maximal-,

Minimal- und Durchschnittswerte für die Weine des Jahrgangs 1899 enthalten, befindet sich auch eine Tabelle mit den Zahlen, welche die in der Bekanntmachung des Bundesrates unterschreiben. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, werden die Mindestwerte für den Gesamtgehalt an Extraktstoffen in keinem Falle, für den nach Abzug der nicht flüssigen SS. verbleibenden Extraktrest in 11 Fällen, für den nach Abzug der freien SS. verbleibenden Extraktrest in 8 Fällen, für den Gehalt an Mineralbestandteilen in 3 Fällen unterschritten. Der Gesamtgehalt an Extraktstoffen sinkt nur bis auf 1,790 g in 100 ccm Wein herab bei einem Wein aus dem Breisgau. Der geringste Gehalt an Extraktrest nach Abzug der nichtflüchtigen SS. beträgt 0,911 g in 100 ccm bei einem Elsässer Weifswein. Der nach Abzug der freien SS. verbleibende Extraktgehalt ist am geringsten bei einem Elsässer Wein mit 0,871 g in 100 ccm. Von sämtlichen untersuchten Weinen besitzen nur 3 unterfränkische einen geringeren Gehalt an Mineralbestandteilen als 0,13 g in 100 ccm; der niedrigste Wert ist 0,122. Die geringste Menge freier S. beträgt 0,430 g in 100 ccm bei einem Elsässer Wein. Betrefis der preufsischen Weine ist zu bemerken, dafs die Mehrzahl derselben hervorragende Gewächse aus bevorzugten Lagen sind. (Arbb. Kais. Ges.-A. **18**. 355—60. Nov. Berlin.) PROSKAUER.

A. **Hubert**, *Untersuchung von Absinth.* Das unter dem Namen „Absinth" bekannte Getränk wird entweder direkt durch alkoh. Mazeration u. nachfolgende Dest. von Anis, Fenchel, Baldrian und Wermut gewonnen oder auf k. Wege durch Zusatz von Essenzen, welche aus obigen Pflanzen hergestellt wurden. Zur Färbung dient meist Chlorophyll. Der Gehalt an Essenzen beträgt 1,5—5 g im Liter. Sie veranlassen bei Verdünnung des Absinths mit W. die charakteristische milchige Trübung. Zur Vortäuschung dieser Trübung wird dem Absinth oft statt der nötigen Menge Essenz etwas Harz zugesetzt, vgl. HUBERT u. NIVIÈRE (Mon. scient. [5] **9**. II. 566; C. **95**. II. 696). Zur Aufdeckung einer Verfälschung des Absinths genügt die Bestimmung der Essenzen, des Harzes und künstlicher Farbstoffe.

In 12 Proben Absinth ging die D^{15}. von 0,8966—0,9982, A. 47—67% Extrakt im Liter: 0,360—1,720, Säure: 0,024—0,288, Aldehyde: 0,005—0,155, Furfurol: 0,0002 bis 0,0007, Äther: 0,005—0,123, Essenzen: 1,506—4,250. Reduzierende Substanzen fehlen oder sind nur in Spuren vorhanden. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 409—13. Önolog. und Agrikultur-Lab. in Bèziers.) WOY.

Paul Pollatschek, *Fortschritte der Margarinefabrikation.* Die Arbeit bringt einige Ergänzungen zu den dasselbe Gebiet behandelnden Aufsätzen von WALLENSTEIN (S. 148). (Schlufs folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 221—22. November.) ROTH.

Parker C. Mac Ilhiney, *Leinöl und seine Verfälschungen.* (Nach Oil Paint and Drug Reporter.) Die Bestimmungen, welche besonders wertvoll sind, um die Ggw. von Verfälschungsmitteln in Leinöl nachzuweisen, sind I. Spez. Gewicht. Leinöl, $D^{15,5}$. 0,931—0,937, ist schwerer als die meisten anderen Öle. Eine niedrigere D. kann hinweisen auf a. Bzn. oder Terpentin (erkennbar am Geruch) b. die Ggw. schwererer Mineralöle und c. Mais- oder Cottonöl; eine höhere D. dagegen auf a. Harz, b. Harzöl und c. übermäfsiges Erhitzen oder ungewöhnliche Beimischung von Metalloxyden. II. Die Einw. von Brom oder Jod auf das Öl. Leinöl addiert 2, 4 oder 6 Atome Halogen, während von seinen Verfälschungsmitteln, Mineral- u. Harzöle, Harz selbst sowie Menhadenöl nur das letztere ihm darin nahekommt. Die Halogensubstitution ist bei Samenölen und Glyceriden im allgemeinen gering, bei Harz, Harz- und Mineralölen dagegen sehr verschieden. Die HÜBL'sche Jodmethode, die Vf. kurz beschreibt, unterscheidet nicht zwischen Addition u. Substitution. Besonders wertvoll erscheinen die nach der bereits früher beschriebenen

etwas modifizierten Methode des Vf.'s erhältlichen Bromzahlen. Die „Bromadditionszahlen“ von Leinöl liegen gewöhnlich zwischen 100 und 110, niedrigere Werte weisen (abgesehen von älteren Leinölproben) auf Ggw. von Harz, Harzöl, Bzn. oder Mineralöl, deren Zahlen meist unter 15 liegen, bezw. von anderen Samenölen, wie Mais- (73) und Baumwollsamenöl (63), hin, oder auch darauf, dafs es sich um ein gekochtes, auf eine hohe Temperatur erhitztes Öl handelt. Höhere Werte der Additionszahlen (über 110) deuten auf Ggw. von Terpentinöl im Leinöl hin. Die „Bromsubstitutionszahl“ von reinem Leinöl liegt bei 3, wesentlich höhere Zahlen weisen auf Terpentinöl, Harz oder Harzöl (20—90), auf Bzn. (nahe bei 15), auf schwereres Mineralöl, das eine Zahl ebenso niedrig wie Leinöl oder viel höher haben kann, oder endlich auf Mineralsäuren hin. Bei der Ausführung der HÜBL'schen oder der Brommethode ist ein Überschufs an Halogen erforderlich. Im Gegensatz zur Bromadditionszahl wird die Bromsubstitutionszahl anscheinend bei längerer Berührung des Öls mit Brom (über $^1/_2$ Stunde) beeinflufst. (Schlufs folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 226—29. November.) ROTH.

A. A. Shukoff, *Über russische Öle und Fette.* In Kapitel I.: Allgemeines, weist Vf. auf die zunehmende Bedeutung der Ölindustrie Rufslands hin. In Kapitel II.: Die verschiedenen russischen Fette und Pflanzenöle, werden zunächst die russischen Talgsorten (Stadttalgarten, Benzinknochenfette, Lederfett, Hammeltalg, Elentiertalg [nicht im Handel] und Stearin aus Archangeler Lebertbran) kurz charakterisiert. (Schlufs folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 229 bis 230. November. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Fabriken A. M. SHUKOFF.) ROTH.

O. Bernheimer und F. Schiff, *Über Japantalg.* Vff. können die Mitteilung von AHRENS (Z. f. angew. Ch. 14. 684) bestätigen. Auch sie haben unverfälschte Japantalge unter den Händen gehabt, welche bei normaler Verseifungszahl 220—222 und richtigem F. 52,6—53,4° eine wesentlich niedrigere Säurezahl: 11,4—14,0 und höhere Jodzahl: 10,6—11,3 hatten. (Chem.-Ztg. 25. 1008. 13/11. Wien.) WOY.

K. Dieterich, *Zur Verfälschung von Schellack.* Verfälschungen von Schellack mit dem durch seinen spezifisch bitteren Geschmack, durch seine verhältnismäfsig schwere Schmelzbarkeit u. durch seine Dunkelfärbungen ausgezeichneten Aloëharz lassen sich leicht nachweisen, ebenso die mit Schwefelarsen (mittels der Aschenbestimmung und Lösen in A.). Schwieriger ist der Nachweis des Kolophoniums, mit dem gerade der halbgebleichte braunrote Tafelschellack bis zu 50 und 60% imprägniert werden kann, ohne dafs man es äufserlich und in der Löslichkeit in A. bemerken kann. Vf. hat nun Säure-, Ester- und Verseifungszahlen reiner Handelssorten des halbgebleichten Tafelschellacks oder des Schellacks in Körnern einerseits und des ganzgebleichten weifsen Schellacks andererseits in der Weise bestimmt, dafs die in A. gel. Prodd. mit Phenolphtaleïn, z. T. auch mit Poirriersblau — dieser für dunkel gefärbte Schellacklsgg. ganz geeignete Indikator findet sich, wie das ebenfalls zu empfehlende Alkaliblau, im Handel meist in nicht gleichmäfsiger Beschaffenheit — mit $^1/_2$n. alkoh. Lauge titriert, bezw. auf dem Dampfbade in etwa $^1/_2$ Stunde verseift wurden. Bei halbgebleichtem Tafelschellack liefs sich auf diese Weise ein Zusatz von 10—20% Kolophonium nicht erkennen, zumal sich die gefundenen Grenzzahlen in erschreckend weiten Bahnen bewegen. Bei dem weifsen, ganz gebleichten Schellack bietet anscheinend die Bestimmung der Säure, Ester- und Verseifungszahl mehr Aussicht auf Erfolg für den Nachweis des Kolophoniums. Letzteres ist mittels einer Farbenrk. wie der STORCH-MORAWSKY'schen Rk. nicht erkennbar. Vf. teilt noch schliefslich als Vergleichsmaterial einige Titrationsverss. mit, die allerdings zu einem brauchbaren Resultat nicht geführt haben. (Schlufs folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 222—26. November. HELFENBERG.) ROTH.

G. Lunge u. W. Lohöfer, *Über die Entfernung der Kieselsäure aus alkalischen Laugen, insbesondere denjenigen des Sulfatcelluloseverfahrens.* Bei der Zellstofffabrikation aus Stroh ist das aus der SiO_2 des Strohes entstehende Natriumsilikat ein höchst störender Ballast. Die Ausscheidung der SiO_2 aus den Laugen mufs natürlich so geschehen, dafs dieselben für den Zweck der Zellstofffabrikation brauchbar bleiben, und mufs dazu billig sein. Zers. durch CO_2 liefert schleimige SiO_2 und ist daher nicht zu brauchen, wird es aber schon bei mäfsiger Erhöhung des Siedepunktes der Lsg. durch Herst. eines Überdruckes von höchstens einer halben Atmosphäre, als bei 103—107° C., wodurch die abgeschiedene SiO_2 leicht filtrierbar wird. Wenn man das Einleiten der CO_2 nicht länger als bis zur völligen Ausfällung der SiO_2 fortsetzt, so geht alles vorhandene Schwefelnatrium unverändert aus der Kochoperation hervor. Das Natrium des Silikats geht durch diese Behandlung mit CO_2 in ein Carbonat über annähernd der Formel $Na_2CO_3 + 2NaHCO_3$.

Nach Filtration der ausgeschiedenen SiO_2 sind zur Kaustifizierung der Carbonatlsg. in dem für die Praxis erforderlichen Grade von 96% 120% des auf die CO_2 berechneten Kalkes nötig, auf Natron berechnet 170% wegen B. obigen Carbonats $Na_2CO_3 + 2NaHCO_3$. Bei der Kaustifizierung ohne Filtration der ausgefällten SiO_2 verlangt die SiO_2 noch 75% des der Formel $CaSiO_3$ entsprechenden Kalkes infolge B. eines sauren Calciumsalzes, vielleicht $4(SiO_3)Ca_3H_2$. In diesem Falle sind im ganzen 250% des auf das Natron des Silikats berechneten Kalkes nötig, um eine möglichst CO_2-freie Lsg. von NaOH u. Schwefelnatrium zu erhalten. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1102—10. 29/10. Zürich. Tech.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) Woy.

Edgar von Boyen, *Über Montanwachs.* Das unter der Bezeichnung Montanwachs in den Handel kommende Prod. entstammt der sächsischthüringischen Schweelkohle und stellt ein weifses, hochschmelzendes Kerzenmaterial dar, welches in seiner Qualität das Stearin und Paraffin weit übertrifft. Es wird aus Braunkohlenbitumen durch Dest. mit Dampf erhalten und besteht nach Reinigung mit Bzn. aus der Montansäure, $C_{29}H_{58}O_2$, F. 84—85°, und vermutlich einem Alkohol. F. etwa 60°. Beide werden durch konz. Schwefelsäure verkohlt. Wahrscheinlich ist das Bitumen der nicht krystallinische Ester der Montansäure, welcher durch die Dampfdest. zerlegt wird. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1110—11. 29/10.) Woy.

U. Antony und **E. di Nola**, *Die Bestimmung des Wärmeerzeugungsvermögens der Brennstoffe.* Vff. wenden sich gegen die von Rebuffat (Gaz. chim. ital. **31**. I. 78; C. **1901**. I. 971) wider ihre Methode (Gaz. chim. ital. **30**. II. 218; C. **1900**. II. 988) erhobenen Einwände, die sich als nicht stichhaltig erweisen. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 277—84. 19/10. [April.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth.

Arthur Adams, *Die Wärmeproduktionskraft des Brennmaterials.* In dem Kalorimeter von Thomson wird das zu untersuchende Material im Sauerstoffstrom verbrannt u. die h. Gase werden durch W. geleitet, an welches sie ihre Wärme abgeben. Ein bedeutender Fehler dieser Methode besteht, wie Vf. darlegt, darin, dafs die entweichenden Gase sich mit Wasserdampf sättigen und durch diese Verdampfung ein Wärmeverlust eintritt. Dies läfst sich dadurch vermeiden, dafs man den in das Kalorimeter eintretenden O vorher mit Wasserdampf sättigt, da dann das eingeführte W. praktisch gleich ist dem durch die Gase fortgeführten. Zugleich zeigten die Verss., dafs bei Anwendung feuchten Sauerstoffs eine vollkommenere Verbrennung erzielt wird, wie es in anderen Fällen schon von verschiedenen Beobachtern angegeben ist. Die hierauf bezügliche Litteratur führt Vf. zum grofsen Teil auf. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 972—74. 31/10. [30/10.*] Nottingham.) Fahrenhorst.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12i. Nr. 126794 vom 28/11. 1900. [18/11. 1901].

Carl Reim, Odessa, *Verfahren zur Herstellung von trockenem, in Wasser leicht löslichem Alkalisilikat aus Alkalisilikatlösungen.* Man teilt die Lsg. in Tropfen oder Strahlen oder Schichten und setzt diese Teile einer jeweilig im wesentlichen nur so lange dauernden Verdampfung aus, bis sie aus dem flüssigen eben in den festen Aggregatzustand übergegangen sind. Man kann dies z. B. dadurch erreichen, dafs man die Lsg. in Strahlen oder Tropfen auf den Mantel einer rotierenden Trommel auffallen läfst, welche derartig beheizt ist, dafs die gewünschte Überführung der Lsg. in den festen Zustand bei einer einmaligen Umdrehung der Trommel erreicht wird. Das feste Alkalisilikat wird von einer Schabevorrichtung vom Trommelmantel abgesprengt. Doch kann die Trommel auch in eine Alkalilsg. eintauchen und sich dort mit einer Schicht derselben beladen, während eine geeignet angeordnete Kratzvorrichtung die getrocknete Schicht absprengt, bevor die Trommel eine zweite Umdrehung angetreten hat und aus der Lsg. eine neue Schicht Lsg. schöpft.

Kl. 12p. Nr. 126196 vom 18/9. 1900. [18/11. 1901].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof-Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Camphidon und Camphidin.* Analog der B. von Pyrrolidon und Pyrrolidin aus Succinimid erhält man bei der elektrolyt. Reduktion von *Camphersäureimid*, $C_{10}H_{15}NO_2$, in saurer Lsg. *Camphidon*, $C_{10}H_{17}NO$, und *Camphidin*, $C_{10}H_{19}N$. Zur Isolierung des Camphidons entfernt man nach beendeter Reduktion den gröfsten Teil der Schwefelsäure durch Calciumcarbonat und extrahiert das saure Filtrat mit Chlf. Beim Verdampfen des Chlf. hinterbleibt das Camphidon als weiche Krystallm. von schwachem, campherähnlichem Geruch; F. 220°, sublimiert bei höherer Temperatur; Kp. ca. 308°; schmeckt kühlend und stark bitter; l. in den üblichen Lösungsmitteln, aufser k. W. Das Pikrat krystallisiert in gelben Nadeln.

Aus der schwefelsauren, von Camphidon befreiten Lsg. wird nach Übersättigen mit Alkali durch Abtreiben mit Wasserdampf das *Camphidin*, eine leichte, weiche Krystallm. von intensivem, campherartigem Geruch gewonnen; F. 188°, Kp. 209°; wl. in k. und h. W.; stark basisch und mit Wasserdampf flüchtig.

Kl. 12q. Nr. 126042 vom 5/9. 1900. [18/11. 1901].

Adolph Heinemann, Boston (V. St. A.), *Verfahren zur Gewinnung von Gallussäure.* Um aus *Gallussäuremutterlaugen* die *Gallussäure* möglichst rein als *Bleigallat* zu fällen, werden die Mutterlaugen mit ganz schwach essigsauren Bleilsgg., am besten schwach essigsauren Lsgg. von essigsaurem oder basisch essigsaurem Blei, und zwar im Verhältnis von 1—1,25 Mol. Blei und 1 Mol. Gallussäure und unter Einhaltung einer solchen Konzentration, dafs nicht mehr als 2% freie Essigsäure entstehen können, versetzt. Das ausgewaschene Bleigallat wird mit verd. Schwefelsäure zersetzt, und man erhält eine Lsg., aus der die Gallussäure rein auskrystallisiert. Um auch den geringen Rest der Gallussäure, der sich bei Innehaltung der obigen Bedingungen der Fällung entzieht, zu erhalten, stumpft man die freie S. nahezu ab und fällt mit einem Überschufs von Bleisalz (2—4 Mol. Blei auf 1 Mol. Gallussäure) in ganz schwach saurer Lsg.

Kl. 16. Nr. 125457 vom 27/3. 1901. [16/11. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 120174 vom 21/11. 99.)

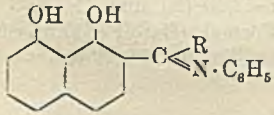
Carl Roth, Berlin, *Verfahren zur Herstellung langsam wirkender Düngestoffe.* Nach dem Hauptpatent werden langsam wirkende Düngemittel aus an sich ll. Düngesalzen hergestellt, indem man letztere als Pulver oder in Form von Krystallkörnern mit erweichbarer bituminöser Kohle, Asphalt, Ozokerit, Teerpech, Paraffin, Ceresin oder auch mit vegetabilischen Harzen oder mit diesen Schmelzmitteln und pulverförmigen Zusätzen, wie Gips oder Knochenmehl, nach einander oder gleichzeitig unter Erhitzung mit oder ohne Druck vermengt oder überzieht, zum Zwecke, die Auflösung der Düngesalze in W. auf bestimmte Zeiträume einzustellen. Diese Wirkung soll nur noch durch Zusatz von *Erdöldestillationsrückständen* gesteigert werden. Doch können letztere auch allein mit den ll. Düngesalzen gemäfs dem Verf. des Hauptpatents vermischt werden.

Kl. 16. Nr. 125490 vom 16/2. 1900. [21/11. 1901].

John Gustaf Adolf Rhodin, Manchester, *Verfahren zur Aufschliefsung von Feldspat.* Zur Gewinnung löslicher Kalisalze wird die Aufschliefsung von *Feldspat* (Orthoklas) mit einem Gemisch von Kalk u. Kochsalz bei einer wesentlich unterhalb des Schmelzpunktes des Materialgemisches liegenden Temperatur (ca. 850°) bewirkt. Die gleichzeitige Anwendung von Kalk und Kochsalz ergiebt bedeutend bessere Resultate als die bekannte Verwendung von Kalk oder Kochsalz für sich allein.

Kl. 22b. Nr. 126199 vom 30/9. 1900. [16/11. 1901].

Martin Lange, Amsterdam, *Verfahren zur Darstellung lackbildender Ketonfarbstoffe aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin.* Lackbildende Ketonfarbstoffe werden erhalten, wenn man *α_1-α_4-Dioxynaphtalin* mit aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäuren, deren Anhydriden oder Chloriden, bezw. Bromiden in Ggw. eines Kondensationsmittels wie Chlorzink, kondensiert. Die auf diese Weise erhaltenen *α_1-α_4-Dioxynaphtoketone* bilden auf Thonerdenbeizen orange gefärbte Lacke; sie krystallisieren aus A. in gelben bis orangefarbigen Nadeln. Die Natronsalze sind in k., natronhydrathaltigem W. wl. Mit Eisenoxydsalzen geben die Lsgg. intensiv grün gefärbte Ndd. Die mit Diazoverbb. erhaltenen Azofarbstoffe sind rötlicher als die entsprechenden aus dem α_1-α_4-Dioxynaphtalin entstehenden. Mit Anilin und den Homologen erhält man Verbb. von nebenstehendem Typus, welche durch verd. SS. oder Alkalien gespalten werden und lebhafter gefärbt sind als die entsprechenden Ketone. Erhitzt man die Dioxynaphtoketone mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge trockenem Natriumacetat einige Zeit zum Sieden, so entstehen Diacetylverbindungen der entsprechenden Ketone als farblose Körper, welche durch Mineralsäuren und Alkalien leicht verseift werden. Die Patentschrift beschreibt die Darst. des *Peridioxyacetonaphtons*, $C_{10}H_5(OH)_2^{1,8}(CO\cdot CH_3)^2$, aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin u. Eisessig (Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid) unter Anwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel, F. 100—101°. Thonerdelack: goldgelb. Diacetylverb., F. 168—169°; *Peridioxybutyronaphton*, $C_{10}H_5\cdot(OH)_2^{1,8}\cdot[CO\cdot CH\cdot(CH_3)_2]^2$, aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin und *Buttersäure* wie vorstehend, F. 88°. Thonerdelack: ein wenig grünlicher als das vorherige. Diacetylverb., F. 105—106°; *Peridioxybenzonaphton* ebenso wie vorstehend aus *Benzoësäure* (Benzoësäureanhydrid, Benzoylchlorid), F. 121—122°. Thonerdelack: orange. Diacetylverb., F. 115—116°. Ferner ist noch genannt die Verb. $C_{10}H_5(OH)_2^{1,8}(CO\cdot C_2H_5)^3$, F. 101—102°, u. die Verb. $C_{10}H_5(OH)_2^{1,8}[CO\cdot CH_2CH\cdot(CH_3)_2]^2$, F. 71—72°; Diacetylverb., F. 110—111°.



Kl. 23e. Nr. 125788 vom 6/3. 1900. [22/11. 1901].

Charles Gabriel Sudre u. Charles Victor Thierry, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Glycerin und Ammoniak aus Destillationsrückständen vergorener Massen.* Die konzentrierten, erforderlichenfalls mit Kalk neutralisierten, Destillationsrückstände von Melassen der Zuckerfabrikation, von Rückständen aus der Rübendestillation etc. werden auf einem Tisch ohne Ende in Luftleere in dünner Schicht ausgebreitet und erhitzt. Hierbei kann Aufblasen und Schäumen der M. stattfinden, und infolge der Ausbreitung der M. in dünnen Schichten werden schädliche Nebenreaktionen vermieden.

Kl. 30i. Nr. 126292 vom 26/10. 98. [16/11. 1901].

Th. Weyl, Charlottenburg, *Herstellung eines Desinfektionsmittels mit Hilfe von Ozon.* In Seifenlsgg. oder Seifenleim werden Ozon oder ozonhaltige Gase längere Zeit eingeleitet, worauf, falls man feste ozonisierte Seifen erhalten will, die ozonhaltigen Seifenlsgg. im Vakuum bei einer Temperatur von 80—90° zur Trockene eindampft, nachdem die Seife vorher neutralisiert wurde. Die neutrale Rk. ist auch während des Eindampfens zu erhalten, ebenso auch beim Einleiten des Ozons, bezw. der ozonhaltigen Gase selbst.

Kl. 40a. Nr. 125337 vom 6/4. 99. [21/11. 1901].

Eduard Haag, Halensee b. Berlin, *Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen mit über einer schmelzflüssigen Metallkathode angeordneter trichterförmigen Zersetzungszelle.* Die Zelle taucht in einen mit einer Fl. von hohem Kp., z. B. Paraffin, gefüllten Behälter, zum Zwecke, den Behälter allmählich zu erwärmen, bezw. abzukühlen und den Elektrolyten während der Elektrolyse auf möglichst konstanter Temperatur zu erhalten.

Kl. 40a. Nr. 126452 vom 25/11. 1900. [21/11. 1901].

Chemische Fabrik Innerste Thal, Langelsheim a. H., *Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zink- und bariumhaltigen Kupferschlacken.* Man trennt die Gesamtschlacken nach dem D. und unterzieht die so erhaltenen Teilschlacken für sich der Destillation. Die in Kugelmühlen vermahlenen Gesamtschlacken haben ein D. 2,22—2,27 und lassen sich in Schlacken von D. 2,37—2,40 (I.) und D. 1,90 bis 1,92 (II.) zerlegen; Schlacke I. entspricht etwa der Formel $(BaS)(FeS)(ZnS)SiO_2$, Schlacke II. enthält davon nur geringe Mengen, aufserdem Thonerde und Kalkverbb. mit ZnO und Eisenverbindungen.

Schlufs der Redaktion: den 25. November 1901.