

# Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 25.

18. Dezember.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

L. E. O. de Visser, *Die Reinigung der Gase*. Die auf nassem Wege erzeugten Gase enthalten gewöhnlich schwer zu entfernende Verunreinigungen. Die Ursache für diese Erscheinung erblickt Vf. in folgendem. Jedes Gasbläschen zerstäubt beim Platzen an der Oberfläche der Fl. Teilchen ihrer Membran, die umso feiner sind, je kleiner das Bläschen ist. Außerdem entstehen, falls flüchtige SS. zur Entw. der Gase benutzt werden, aus den Dämpfen dieser S. und im Gase enthaltenem Wasserdampf äußerst feine Nebel. Diese Verunreinigungen nehmen an der Molekularbewegung der Gase nicht teil, und deshalb können von den Waschfl. nur die Teilchen entfernt werden, die sich in unmittelbarem Kontakt mit ihnen befinden. Da diese Verunreinigungen nicht gasförmiger Natur sind, können sie durch ein geeignetes Filter aus Watte, Asbest oder sehr feiner Glaswolle zurückgehalten werden. — Zur Reinigung von  $\text{CO}_2$ , die durch Einw. von  $\text{HCl}$  auf Marmor entwickelt wird, verwendet Vf. eine 13 cm lange Röhre von 26 mm lichter Weite, die einerseits in das engere Zuleitungsrohr übergeht, andererseits mit einem gut eingeschliffenen, tubulierten Stopfen versehen ist. An der Eintrittsstelle des Gases befindet sich eine 8 cm hohe Schicht Watte, die mit kalt gesättigter Sodalsg. getränkt, zwischen Papier gepresst, an der Luft getrocknet und dann wieder gut aufgelockert worden ist. Die Röhre wird dann mit reiner Watte gefüllt und auf das Ganze ein geringer Druck ausgeübt.  $\text{CO}_2$ , die eine solche Röhre passiert hatte, erwies sich als vollkommen chlorfrei, während in derselben Menge des Gases, die mit gleicher Schnelligkeit durch drei mit Sodalsg. und zwei mit W. besetzte Waschflaschen gegangen war, noch deutlich  $\text{Cl}$  nachgewiesen werden konnte. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 388—93. 11/11. [25/8.] Lab. der Stearinkerzenfabrik „Apollo“, Schiedam.) ALEXANDER.

T. J. Baker, *Die Thermochemie der Legierungen von Kupfer und Zink*. (Z. physik. Ch. 38. 630—36. — C. 1901. I. 770.) BODLÄNDER.

A. F. Holleman und B. R. de Bruyn, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Chlor- und Bromnitrobenzoesäuren*. Die an 8 Chlor- und Bromnitrobenzoesäuren ausgeführten Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

$\text{COOH} : \text{Cl} : \text{NO}_2$	K	$\text{COOH} : \text{Br} : \text{NO}_2$	K
1 : 2 : 5	0,62	1 : 2 : 5	0,91
1 : 2 : 3	0,87	1 : 2 : 3	1,16
1 : 3 : 6	1,42	1 : 3 : 6	1,55
1 : 3 : 2	0,44	1 : 3 : 2	0,34

Ein Vergleich der gefundenen mit den berechneten Werten (vgl. OSTWALD, Z. physik. Ch. 3. 418; C. 89. II. 14, und BETHMANN, Z. physik. Ch. 5. 385; C. 90. II. 2) zeigt, daß dort, wo Unterschiede vorhanden sind, sich die Gruppen in benach-

barter Stellung 1 : 2 : 3 und 1 : 2 : 6 befinden. Bei den SS. 1 : 2 : 3 giebt es auch Fälle, wo die berechneten und gefundenen Werte übereinstimmen, es sind dies die o-Chlor-(Brom-)m-nitrobenzoesäure und die Oxysalicylsäure. Bei diesen SS. befindet sich das Halogen oder die OH-Gruppe in o-Stellung, während bei den SS., wo gröfsere Unterschiede in den berechneten und gefundenen Werten vorhanden sind, stets die Nitrogruppe der Carboxylgruppe benachbart ist. Es ist dies begreiflich, wenn man bedenkt, dafs die Nitrogruppe in o-Stellung den Wert  $K$  um das 103-fache, die Halogene oder die OH-Gruppe aber nur um das 17—24-fache vergröfsern. Wenn also der Einflufs der Nitrogruppe auf die COOH-Gruppe durch ein Atom oder eine Gruppe in der 3-Stellung geschwächt wird, so wird der Effekt ein weit gröfserer sein, als in dem Falle, wo die Wirkung des in o-Stellung befindlichen Cl, Br oder OH auf die COOH-Gruppe durch die in 3-Stellung befindliche  $\text{NO}_2$ -Gruppe herabgemindert wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 360—64. [Juli.] Groningen. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. K. Lulofs, *Die Schnelligkeit der Substitution eines Halogens durch Oxalkyle in einigen aromatischen Nitrohalogenverbindungen.* Vf. studiert die Reaktionsgeschwindigkeit von Natriumäthylat und -methylat gegen Chlor-, Brom- und Jodnitrobenzol, p-Nitrobenzylchlorid, p-Nitrobenzotrinitril, p- und m-Nitrobenzoylchlorid, Pikrylchlorid, symm. Trinitrobenzol und symm. Chlordinitrobenzol. — Bei den Dinitrohalogenbenzolen (1,2,4) wird nur das Halogen ersetzt, und zwar rascher durch Oxäthyl als durch Oxymethyl, am leichtesten das Chlor, weniger leicht das Brom und am schwersten das Jod. Eine Nitrogruppe der Dinitrobenzole wird viel schwerer als das Halogen obengenannter Verbb. substituiert. Eine Verminderung der Konzentration steigert die Geschwindigkeit der Rk. bei den Dinitrohalogenbenzolen, auch dann, wenn W. zur Verdünnung benutzt wird. Zugabe von Bromnatrium oder Natriumacetat verlangsamt die Rk. zumal in Ggw. von W. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 292—327. [Juli.] Amsterdam. Univ.-Lab. f. org. Ch.) FROMM.

Yukichi Osaka, *Bemerkungen über Trijodide.* Auf Zusatz von Jod zu einer Lsg. von Jodkalium oder Jodwasserstoff wird deren Gefrierpunkt erhöht. Die Erhöhung beträgt z. B. bei dem Zusatz von 0,403 Mol. Jod zu einem Liter einer normalen Jodkaliumlsg.  $0,149^\circ$ . Die durch ein Molekül Jod hervorgerufene Gefrierpunkterhöhung ist bei wechselnden Jodzusatzen u. wechselnden Jodkonzentrationen konstant; sie beträgt etwa  $0,36^\circ$  bei Jodkalium und  $0,54^\circ$  bei Jodwasserstoff. Es mufs also die elektrolytische Dissociation des Jodjodkaliums kleiner sein als die des Jodkaliums, u. bei Jodjodwasserstoff ist die Erniedrigung des Dissociationsgrades noch gröfser. (Z. physik. Ch. 38. 743—49. 1/11. Leipzig. Lab. von OSTWALD.) BODL.

L. Bruner u. St. Tolloczks, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper.* (II. Mitteilung.) Den Anlafs zu dieser Mitteilung bot die von DRUCKER (Z. physik. Ch. 36. 693; C. 1901. I. 1080) aufgestellte Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Volum der Lsg. Die Verss. betreffen den Einflufs des Volums und der Rührgeschwindigkeit auf Auflösung von Benzoesäure und Gips. Dabei stellte sich heraus, dafs sich erhebliche Fehler einstellen können, wenn die entnommenen Proben vor der Analyse nicht filtriert werden, die von der Suspensionen sehr feiner, beim Umrühren abgerissener Teile herrühren. Dadurch erklärt sich wahrscheinlich der Befund von DRUCKER, da sich mit Berücksichtigung dieser Fehlerquelle kein Einflufs des Volums ergab. Bei vergröfselter Drehgeschwindigkeit hat die Konstante einen höheren Wert. Die Verss. über die Auflösung des Gipses wurden mit Alabaster angestellt, für welchen der bei der Benzoesäure beobachtete Fehler (ohne Filtration) nicht in Betracht kam. Die gel. Menge wurde hierbei durch Wägen des Abdampfungsrückstandes nach dem Glühen bestimmt. Auch hier ist keine Änderung der Ge-

schwindigkeit durch Änderung des Volums, dagegen Einfluss der Rührgeschwindigkeit zu beobachten. Die Vff. beabsichtigen, speziell noch den Einfluss des Volums bei maximaler Auflösungsgeschwindigkeit zu untersuchen. Die bisher verwendeten Mittel zum Rühren ließen das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit nicht erreichen. — Die Beschaffenheit des Materials hat einen wesentlichen Einfluss. So hat beispielsweise Marienglas eine dreimal so kleine Konstante, nämlich 0,00079 bei 400 Touren pro Minute, als Alabaster. Dies bedeutet eine Ergänzung zu den Befunden von OSTWALD (Z. physik. Ch. 34. 495; C. 1900. II. 622) und HULETT (Z. physik. Ch. 37. 385; C. 1901. II. 161). Katalytische Einflüsse durch H-Ion konnten nicht festgestellt werden.

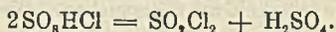
Theoretisches. Mit Bezug auf die Beziehung der Auflösungsgeschwindigkeit zur Diffusionskonstante stimmen die Vff. mit DRUCKER überein, dagegen nicht mit der von ihm hergeleiteten Beziehung, welche den Einfluss des Volums betrifft. — Die Verschiedenheit der Geschwindigkeit beim Alabaster u. Marienglas hängt nicht mit Vergrößerung der Oberfläche durch Erosion zusammen, sondern deutet darauf hin, daß die Verschiedenheit der Adhäsionsverhältnisse an glatten und matten Oberflächen dafür bestimmend ist. — Mit Bezug auf eine Bemerkung DRUCKER's über die Form der Gleichung und die Natur des Vorgangs bemerken die Vff., daß zwei Vorgänge für identisch erklärt werden können, wenn sie durch identische Gleichungen mit denselben zahlenmäßig ausgedrückten Größenwerten dargestellt werden. — Die am  $As_2O_3$  gemachten Beobachtungen halten die Vff. nicht für allgemein gültig. (Z. anorg. Ch. 28. 314—30. 4/11. [Juli.] Krakau. II. Chem. Lab. der Jagiell. Univ.) BÖTTGER.

Theodor William Richards, *Die Einheit der Atomgewichte*. Der Vf. weist besonders im Hinblick auf die Abhandlung von ERDMANN (Z. anorg. Ch. 27. 127; C. 1901. I. 1191) darauf hin, daß Sauerstoff in der That für die meisten Elemente als Vergleichseinheit bei der Bestimmung der Verbindungsgewichte gedient hat. Die Wahl des Silbers als Einheit, und zwar  $Ag = 100,000$  ist deshalb anfechtbar, weil über die Zuverlässigkeit einzelner Unterss. auf dieser Basis Zweifel bestehen, und weil außerdem der Wert für Wasserstoff  $< 1$  würde. — Die Rücksicht auf pädagogische Zwecke würde Vf. für berechtigt halten, wenn die vermeintlichen Schwierigkeiten zur Ableitung der AVOGADRO'schen Regel durch Bezugnahme auf die experimentell leichter zugänglichen Dichtigkeiten (Gewichte eines Liters) nicht leicht überwindbar wären. Besonders ausschlaggebend bei der Wahl der zu benutzenden Gewichte sei jedoch der Umstand, daß die Majorität hervorragender Chemiker vieler Länder sich für die Einheit  $O = 16,000$  entschieden habe. Die Wahl einer internationalen Kommission habe nur unter der Voraussetzung, daß die Beschlüsse derselben anerkannt werden, einen Wert, und die Anerkennung wäre um so eher zu erwarten, als es sich nicht um ein Prinzip, sondern um eine Frage der Übereinkunft handle. (Z. anorg. Ch. 28. 355—60. 4/11. [22/7.] Seal Harbor. Mt. Desert. Maine.) BÖTTGER.

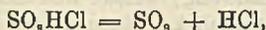
Kurt Arndt, *Über Neutralsalze*. Aus den Werten der elektrolytischen Dissociation von  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$  leitet der Vf. ab, daß Lsgg. von Alkalichloriden u. Nitraten einen kleinen Überschuf von Wasserstoffion, Lsgg. von Alkalisulfaten einen Überschuf von Hydroxylion enthalten. Die in der Litteratur vorhandenen Angaben über die Verseifung von Äthylacetat, die Zuckerinversion und die Birotation der Glucose bilden, wie der Vf. zeigt, eine qualitative Bestätigung dieser Annahme. (Z. anorg. Ch. 28. 364—70. 4/11. [15/8.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. kgl. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Otto Ruff, *Katalytische Reaktionen. II. Zerfall der Chlorsulfonsäure in Sulfuryl-*

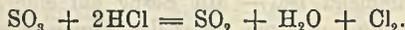
*chlorid und Schwefelsäure.* Der Vf. untersucht nach den in der früheren Abhandlung (S. 262) dargelegten Gesichtspunkten das System:



Mit Bezug auf die Beteiligung von  $\text{SO}_2$  u.  $\text{Cl}$  an diesem Vorgang giebt Vf. an, daß unter  $170^\circ$  und bis  $190^\circ$  wesentliche Mengen dieser Stoffe nicht zu beobachten sind. Bei dem nach 72 Stunden bei  $770^\circ$  eintretenden Gleichgewicht sind je 1 Mol.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2,5 Mol.  $\text{SO}_3\text{HCl}$  vorhanden. Für die Umkehrung ist die Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  wesentlich. Beim Durchleiten eines Stromes von  $\text{Cl}$  und  $\text{SO}_2$  im Dunkeln durch siedende Chlorsulfonsäure wird bei Ggw. eines Katalysators nicht erheblich mehr  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  gebildet als ohne Gasstrom. Nach Ansicht des Vf.'s zerfällt Chlorsulfonsäure mit steigender Temperatur nach dem von WILLIAMS angenommenen Schema:



bei höherer besteht ein Gemenge von  $\text{SO}_3\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei noch höherer auch  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}$  und  $\text{W.}$  nach der Gleichung:



In der Erniedrigung der Bildungstemperatur von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  erblickt Vf. einen annähernden Beweis für die Erniedrigung der Dissociationstemperatur der Chlorsulfonsäure.

Die Verss. erstreckten sich auf die Unters. des Einflusses gewisser Salze (1%) beim Kochen von  $\text{SO}_3\text{HCl}$  am Rückflußkühler, der auf  $80^\circ$  gehalten wurde, auf die B. von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , das in einem zweiten Kühler kondensiert und in einer gewogenen Vorlage aufgefangen wurde. Die Salze (Chloride) ordnen sich nach der Wirkung in die Reihe  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Wo}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Co}$ ; unwirksam sind  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ . Quecksilber und Quecksilbersulfat wirken wie das Chlorid. — Für eine rationelle Ausführung des Verf. empfiehlt sich die Unterbrechung des Verf. nach 120 Min., wenn 80% der Chlorsulfonsäure zers. sind. Das Verf. läßt sich zu einem Kreisprozeß gestalten, in welchen  $\text{NaCl}$  und  $\text{SO}_2$  eintreten,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  die Prodd. sind. Zwischen der Wirksamkeit der Chloride als Katalysator und der Intensität der Salzsäureentwicklung beim Zugeben der Chloride zur Chlorsulfonsäure vermutet Vf. den Zusammenhang, daß erstere mit der Zunahme der letzteren abnimmt. Die geringe Entw. von  $\text{HCl}$  aus  $\text{HgCl}_2$  und Chlorsulfonsäure erinnert an dasselbe Verhalten gegenüber Schwefelsäure. Auch in diesem Falle sind katalytische Wirkungen bekannt. — Schließlich belegt der Vf. durch Verss., daß das Gleichgewicht bei Ggw. zu Gunsten des Sulfurylchlorids durch den Katalysator verschoben wird (?). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3509—15. 9/11. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

**Conrad Laar**, *Bemerkungen über die tautomeren Atomgruppen.* Der Vf. weist darauf hin, daß die in den Sätzen von VORLÄNDER (S. 102) und THIELE (LIEBIG'S Ann. 306. 87; C. 99. II. 38) über den Einfluß von Doppelbindungen auf benachbarte Wasserstoffatome genannter Kombinationen mit den vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 730) als für die Mehrzahl der tautomeren Verbb. charakteristischen Triaden identisch sind. Die verschiedenen Erscheinungsformen der Tautomerie charakterisiert der Vf. in der folgenden Weise: Die erste Art ist die der ohne Wasserstoffwanderung vor sich gehenden Oscillationen im Benzolkern und analogen Ringgebilden, von BRÜHL Phasotropie genannt. Der Vf. erläutert im besonderen seine Ansichten über die Beziehungen zwischen den Formen mit ein-, zwei- und dreifachem Bindungswechsel. Die zweite Art ist die von v. PECHMANN als virtuelle Tautomerie bezeichnete. Die dieser entgegen gestellte funktionelle Tautomerie bezeichnet Vf. als reale oder fixierbare. Sie ist mit der Desmotropie, der Allelotropie von KNORR und der reziproken Isomerie von SCHAUM iden-

tisch. Die vierte Form der Pseudomerie ist nach KNORR ein Grenzfall der Allelotropie. CLAISEN hat diese durch die relative Pseudomerie mit der Desmotropie verknüpft und mit WISLICENUS für absolute und relative Pseudomerie den Ausdruck Tropomerie vorgeschlagen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3516—21. 9/11. [12/8.] Bonn.) BÖTTGER.

**T. Ericson-Aurén und Wilh. Palmaer, Über die Auflösung von Metallen. I.** Man kann die Auflösungsgeschwindigkeit eines Metalles in einer S. vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes zu behandeln suchen u. prüfen, ob der Reaktionsverlauf der der Anzahl der reagierenden Moleküle von wechselnder Konzentration entsprechende ist. Der Versuch, die Formeln für den Reaktionsverlauf an den Versuchsergebnissen von ERICSON-AURÉN (Bihang till Vet. Akad. Hand. **22**. II. 4; Z. anorg. Ch. **27**. 209; C. **98**. II. 1005; **1901**. II. 9) über die Geschwindigkeit der Auflösung von Zink in Säuren zu prüfen, ergab, daß die Beobachtungen sich durch die Formeln nicht ausdrücken lassen. Man kann aber die Auflösungsgeschwindigkeit als eine Stromstärke ansehen und sie aus der elektromotorischen Kraft der Rk. und dem Widerstand in einem kurz geschlossenen Elemente Zink, Säure, Verunreinigung des Zinks berechnen. Faßt man so den Auflösungsvorgang als einen elektrochemischen Vorgang auf, so darf man als elektromotorische Kraft nicht den gesamten Spannungsunterschied zwischen Zink u. Wasserstoff ansehen, sondern muß in Betracht ziehen, daß nach CASPARI die Entladung des Wasserstoffs nur unter einer gewissen Überspannung erfolgt. Es muß also diese von der Spannungsdifferenz Zink—Wasserstoff in Abzug gebracht werden. Eine Unbekannte ist die Widerstandskapazität der ganzen Anordnung, d. h. der Flüssigkeitswürfel, den die Stromlinien durchschnittlich von einer Stelle des Zinks durch die Säure bis zu derjenigen Stelle durchzulaufen haben, an der die Wasserstoffentw. erfolgt. Aus den Versuchsergebnissen lassen sich, da alle anderen Größen bekannt sind, die Überspannung und die Widerstandskapazität berechnen. Der nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Wert ist für die Widerstandskapazität 0,255; für die Überspannung ergibt sich ein Wert, der nur um wenige Prozente von demjenigen abweicht, den CASPARI für das Blei beobachtet hat. Da das von ERICSON-AURÉN untersuchte Zink bleihaltig war, halten es die Vf. für wahrscheinlich, daß die Wasserstoffausscheidung am Blei stattfand. Die Vf. leiten eine allgemeine Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle unter der Annahme ab, daß immer die Auflösung durch Lokalströme bedingt ist. Die Temperatur hat auf die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle einen weit geringeren Einfluß als auf andere Rkk. Der kleine Temperaturkoeffizient steht aber im Einklang mit den relativ kleinen Temperaturkoeffizienten elektromotorischer Kräfte und elektrischer Widerstände. (Z. physik. Ch. **39**. 1—13. Stockholm, Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

**N. Quint Gzn, Isothermen für Mischungen von Chlorwasserstoff und Äthan.** Es wurde für Chlorwasserstoff u. Äthan bei Temperaturen zwischen 14 u. 52,5° die Änderung des Vol. bei Änderung des Druckes bestimmt. Das gleiche erfolgte für Gemische aus beiden Gasen in drei verschiedenen Verhältnissen. Die Drucke wurden etwa zwischen 35 u. 80 Atmosphären variiert. Es wurde die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS an dem gewonnenen Material geprüft. Insbesondere war es möglich, für die Konstanten  $a$  u.  $b$  der Zustandsgleichung auch bei Gemischen aus den Konstanten der reinen Gase Werte zu berechnen, durch die die Beobachtungen gut dargestellt werden können. Auch die kritischen Werte für die Gemische lassen sich mit ziemlicher Annäherung aus den Daten für die reinen Gase berechnen. Geprüft wurden ferner die von VAN DER WAALS aufgestellten Näherungsregeln über die Volumkontraktion bei Mischung unter konstantem Druck und über die Druckkon-

traktion und der Satz, daß ein Stoff in einem Gemenge den nämlichen Druck ausübe, wie wenn die anderen Moleküle durch Moleküle von ihrer eigenen Art ersetzt wären. Es wird im allgemeinen die Theorie durch die Beobachtungen des Vf.'s bestätigt. (Z. physik. Ch. 39. 14—26. 12/11. Amsterdam, Physik. Inst.) **BODLÄNDER.**

**Kurt Arndt**, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits*. Lsgg. von Ammoniumnitrit stellte sich der Vf. durch Vermischen von Bariumnitritlsgg. mit Ammoniumsulfat her. Der Nd. von Bariumsulfat hat auf die Zersetzungsgeschwindigkeit keinen Einfluß. Der Einfluß der Konzentration und der Temperatur auf die Spaltung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und W. ergibt sich aus der Tabelle, in welcher die Zahlen das aus 20 ccm einer Lsg. in einer Minute entwickelte Volum Stickstoff bedeuten:

Normalität	60°	70°	75°	80°
0,6	0,37	1,11	1,96	3,2
0,55	0,30	0,83	1,40	2,23
0,5	0,24	0,61	1,00	1,56
0,45	—	0,45	0,70	1,09
0,4	—	0,31	0,49	0,74
0,35	—	—	0,32	0,48
0,3	—	—	0,20	0,28

Die Zahlen gelten nur für den Moment, in dem die Konzentration die angegebene ist. Sie nehmen im Verlauf der Zers. durch die Abnahme der Konzentration ab. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist etwa der dritten Potenz der Nitritkonzentration proportional.

In Übereinstimmung mit ANGELI und BOERIS (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 1. II. 70; C. 92. II. 506) fand der Vf., daß Zusätze sowohl von Ammonsalzen, wie von Nitriten die Zers. beschleunigen. Dagegen sind Salze, die weder Ammonium-, noch Nitriten enthalten, nicht, wie diese Autoren angeben, wirkungslos; sie vermindern die Zers. erheblich, und zwar am meisten Alkalisalze, weniger Magnesiumsalze; Sulfate mehr als Nitrate und Chloride. Den stärksten Einfluß haben Zusätze von kleinen Mengen Ammoniak oder freier Säure. Ammoniak vermindert, Säure erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit. Dies spricht dafür, daß die durch Hydrolyse des Ammoniumnitrits in Freiheit gesetzte salpetrige S. die Hauptursache der Zers. des Nitrits ist. Es konnte aus dem Einfluß von Ammoniak u. von freier Schwefelsäure die Hydrolyse quantitativ gut übereinstimmend zu 0,5% bei 75° zu 0,25% bei 70° berechnet werden. Der Vf. glaubt, daß mit der freien salpetrigen S. das undissocierte Salz  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  reagiere. Er nimmt an, daß die Konzentration des undissocierten Salzes angenähert der Gesamtkonzentration proportional sei, u. daß, da die Hydrolyse der Wurzel aus der Gesamtkonzentration proportional sei, die Zers. der 1,5ten Potenz der Gesamtkonzentration proportional sei. Er glaubt, in einigen Vers. (deren Resultate übrigens nicht mit den Versuchsergebnissen in obiger Tabelle übereinstimmen. Referent) eine Bestätigung dieser Schlussfolgerung erblicken zu können. (Z. physik. Ch. 39. 64—90. 12/11. Charlottenburg. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) **BODLÄNDER.**

**Henri Becquerel**, *Über einige von den Radiumstrahlen ausgeübten chemischen Wirkungen*. Veranlaßt durch die Mitteilung von BERTHELOT (S. 1197) berichtet Vf. über einige eigene Beobachtungen. Bei der Unters. der Einw. der Radiumstrahlen muß man, wenn der Körper, wie z. B. das Radium enthaltende Ba selbst-phosphoreszent ist u. gleichzeitig Lichtstrahlen mit den wirksamen Strahlen aussendet, das Licht durch schwarzes Papier oder durch einen Aluminiumstreifen zurückhalten.

Vf. bespricht die Violett- und Braunfärbung von Glasröhren durch die Einw. der Radiumstrahlen, die Umwandlung von weißem in roten Phosphor, die Reduktion von Sublimat zu Kalomel in Ggw. von Oxalsäure u. die Einw. von Radiumstrahlen auf das Keimvermögen von Samen, welches durch längere Bestrahlung zerstört wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 709—12. [4/11.\*]) HESSE.

### Anorganische Chemie.

G. Oddo, *Über Schwefelsäureanhydrid und Dischwefelsäureanhydrid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 897—903. 5/11. — C. 1901. II. 969.) HESSE.

Angelo Angeli, *Über einige Säuren des Stickstoffs.* Die Nitrohydroxylaminsäure,  $\text{NOH} : \text{HNO}_2$ , erscheint als ein Oxydationsprod. der untersalpetrigen Säure ( $\text{HNO}_2$ ) und als ein Reduktionsprod. der salpetrigen Säure ( $\text{HNO}_2$ ). Während aber die letztere nur in Ausnahmefällen, speziell bei niedriger Temperatur, in dieser dimolekularen Formel aufzutreten scheint, sind die beiden Stickstoffatome in der untersalpetrigen S. äußerst fest aneinander gebunden. So zerfällt sie höchstens unter Abspaltung von W. in Stickstoffprotoxyd, während die Nitrohydroxylaminsäure sich in den Rest  $\text{HNO}$  und in die salpetrige S. spaltet. Analog wie die Nitrohydroxylaminsäure verhalten sich, auch gegen Aldehyde (vergl. S. 770), die in gleicher Weise konstituierten Hydroxylaminsulfonsäure,  $\text{HNO} : \text{SO}(\text{OH})_2$ , und die Benzolsulfonhydroxamsäure,  $\text{HNO} : \text{SO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)$ . Bei der Addition von Aldehyden an den Rest ( $\text{HNO}$ ) reagiert dieser vielleicht in der Form seines Hydrats  $\text{NH}(\text{OH})_2$ , so daß der B. der Hydroxamsäuren  $\text{R} \cdot \text{C} : (\text{HNO})(\text{OH})$  die eines Additionsprod.  $\text{R} \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{OH})_2](\text{OH})$  vorangehen würde. Wenigstens giebt das Nitrosobenzol bei der Behandlung mit einer wss. Lsg. des Na-Salzes der Nitrohydroxylaminsäure zunächst eine intensiv fuchsinrot gefärbte Lsg., die sich erst allmählich in die farblose Lsg. des Salzes des Nitrosophenylhydroxylamins verwandelt. Dem Hydrat  $\text{HN}(\text{OH})_2$  entspricht die unterphosphorige Säure  $\text{HP}(\text{OH})_2$ , von der Additionsprodd. mit Aldehyden vom Typus  $\text{R} \cdot \text{CH}[\text{P}(\text{OH})_2](\text{OH})$  bereits seit langem (vergl. VILLE, C. r. d. l'Acad. des sciences 109. 71; 110. 384) bekannt sind. Dieselben wären als Hydrate der Hydroxamsäuren der Phosphorreihe,  $\text{R} \cdot \text{C} : (\text{POH})(\text{OH})$ , zu bezeichnen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. II. 158—61. 7/11.) ROTU.

Charles Hutchens Burgess u. David Leonhard Chapman, *Nichtexistenz des sogenannten Phosphorsuboxyds.* Teil II. (Vergl. J. Chem. Soc. London 75. 973; C. 99. II. 1041.) MICHAELIS u. PITSCHE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 337; LIEBIG's Ann. 310. 45; C. 99. I. 725; 1900. I. 164) haben durch Füllen der Lsg. von gelbem Phosphor in wss.-alkoh. KOH mit HCl ein Phosphorsuboxyd  $\text{P}_2\text{O}$  erhalten. Vf. weisen nun nach, daß diese Verb. keinen konstanten Gehalt an Phosphor besitzt und ferner noch Wasserstoff und andere Elemente enthält und nichts weiter ist, als unreiner, roter Phosphor. Im Gegensatz zu MICHAELIS u. AREND (LIEBIG's Ann. 314. 259; C. 1901. I. 497) betonen sie die Löslichkeit von rotem Phosphor in wss.-alkoh. KOH. (J. Chem. Soc. London 79. 1235—45. November. Manchester. The Owens College.) FAHRENHORST.

K. Olszewski, *Zur Reindarstellung des Antimonwasserstoffs.* Der Vf. weist darauf hin, daß STOCK u. DOHT (S. 523) seine früheren Angaben über die Eigenschaften des Antimonwasserstoffs (Monatshefte f. Chemie 7. 371) nicht ganz korrekt citirt haben. Er hat den  $\text{SbH}_3$  schon 1886 in fester und fl. Form rein erhalten als schneeartige, weiß, bezw. durchsichtige, farblose, eisähnliche M. Letztere begann in einer offenen Röhre — also bei Luftzutritt — sich zwischen  $-65^\circ$  und  $-56^\circ$  etwas

zu bräunen, schwärzte sich bei weiterem Steigen der Temperatur unter Abscheidung von Sb und verflüchtigte sich um  $-18^{\circ}$ . — Dafs diese Angaben nicht, wie STOCK und DOHT glauben, die Chemiker von der weiteren Unters. des  $\text{SbH}_3$  abgeschreckt haben, schließt der Vf. daraus, dafs die genannten Autoren sich ebenfalls seiner Methode zur Reindarstellung des Gases bedienten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3592 bis 3593. 9/11. [23/10.] I. Chem. Inst. d. Univ. Krakau) STELZNER.

Albert Ludwig, *Die direkte Umwandlung der Kohle in Diamant. Die Umkehrung des Pepsys'schen Versuches.* Vf. hat das Gesetz, dafs alle durchsichtigen elementaren Körper Nichtleiter der Elektrizität sind, als Kriterium der Umwandelbarkeit des Kohlenstoffs in seine verschiedenen Formen benutzt. Er ging ferner von der Voraussetzung aus, dafs in fast allen Fällen eine allotropische Umwandlung durch einfache Temperaturänderung bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck erreicht werden konnte, wobei in allen solchen Fällen, wo andere Körper die Rk. begünstigen, in letzter Linie nur eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur eintritt. PEPYS hat nun (Phil. Transact. 1815. 15. 370) gezeigt, dafs das Eisen bei Rotglut mit dem Kohlenstoff als Diamant eine Verb. eingeht, und zwar durch Umwandlung eines mit Diamant in Berührung gebrachten glühenden Eisendrahtes in Stahl. Vf. hat gefunden, dafs die B. des Diamanten aus Kohle unter starkem Gasdrucke bis 3100 Atm. entweder bei niederer Temperatur bei Ggw. von Eisen (Rotglut) erfolgt oder bei der Schmelztemperatur des Kohlenstoffs ohne Anwendung derartiger Kontaktmittel. Eine Eisenspirale wurde in Retortenkohlenpulver eingebettet und durch den elektrischen Strom in einer hochgespannten Wasserstoffatmosphäre bis zur Rotglut erhitzt. Wenige Minuten nach Stromdurchgang stieg der anfänglich durch die leitende Kohle verursachte geringe Widerstand auf den Widerstandswert der Eisenspirale. Die die Spirale berührende Kohle war also nichtleitend geworden. Die genaue Unters. ergab an einzelnen Kohlenstückchen hellglänzende Kryställchen von den spezifischen Eigenschaften (Härte, D., Lichtbrechung) des Diamanten. Ein großer Teil des in der Eisenspirale vorhandenen Kohlenstoffs war ebenfalls in Diamant übergegangen. Es gelang ferner, den Nachweis zu führen, dafs schmelzflüssige Kohle nichtleitend, demnach Diamant ist. Bei den hier zur Anwendung gelangenden Gasdrucken schm. die Kohle mit Hilfe eines metallischen Lichtbogens sehr leicht und wurde so in kleinen erbsengroßen Kügelchen von enormer Härte und der Krystallstruktur der natürlich vorkommenden Carbonados erhalten. Vf. glaubt, dafs diese Rk. berufen ist, die Darst. des Diamanten im Großen zu bewerkstelligen.

Setzt man Kohlenpulver mit verschiedenen Silikaten gemischt der Einw. eines starken Lichtbogens unter starkem Gasdruck aus, so bildet sich Siliciumcarbid nicht. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten des Kohlenstoffs sieht Vf. im Entropiegesetz von GIBBS und HELMHOLTZ. (Chem.-Ztg. 25. 979—80. 6/11.) WOX.

C. Counciler, *Über die vermeintliche Gewinnung von Siliciumdioxid aus Bor und Kieselsäure aus Borsäure nach Fittica* (S. 1142). Vf. möchte das Auffinden von Kieselsäure aus Bor u. Borsäure lediglich auf Verunreinigung der angewandten Substanzen mit  $\text{SiO}_2$ , oder der Einw. der Alkalien auf die zur Verwendung gekommenen Porzellanschalen zurückführen. Er weist sodann auf die DD. des Borfluorids und Borchlorids, sowie die Beständigkeit dieser Verb. hin, welche für die Annahme FITTICA's völlig vernichtend sind. (Chem.-Ztg. 25. 977—78. 6/11.) WOX.

F. Fittica, *Über die Oxydation von Bor und die Reduktion von Borsäure zu Siliciumverbindungen.* In Entgegnung der Kritik von COUNCLER (siehe vorstehendes Referat) versichert Vf., er habe sich sowohl von der  $\text{SiO}_2$ -Reinheit seines amorphen Bors, wie der verwendeten Reagenzien wiederholt und sorgfältig überzeugt. Aus welchen Gründen die DD. von Chlor- und Fluobor mit Vf.'s Hypothese über Bor

als  $\text{SiO}_2$ -Verb. nicht übereinstimmt, läßt sich vielleicht durch spätere Unterss. erklären. (Chem.-Ztg. 25. 978. 6/11.) Woy.

George Thomas Beilby u. George Gerald Henderson, *Die Einwirkung von Ammoniak auf Metalle bei hohen Temperaturen*. Leitet man  $\text{NH}_3$  über Metalle, welche sich in einem erhitzten Porzellanrohr befinden, so wird es zersetzt. Die Metalle werden dabei entweder in Nitride verwandelt, oder aber sie erleiden eine tiefgehende Veränderung ihrer physikalischen Eigenschaften, wie Farbe, Glanz, Elastizität und elektrischer Leitfähigkeit. Diese Veränderung ist bewirkt durch die beständige B. und Zers. unbeständiger Nitride. Diese Nitride sind leichter schmelzbar als die Metalle, und letztere erhalten infolge des beständigen Entweichens von Gasblasen durch die geschmolzene M. eine charakteristische schwammige Struktur.

Um die Metallnitride zu erhalten, ist in jedem Fall ein Überschufs an  $\text{NH}_3$  notwendig, da sie nur in Ggw. eines solchen beständig sind. Ferner ist auch die Einhaltung bestimmter für jedes Metall verschiedener Temperaturen erforderlich. Die Temperaturgrenzen liegen für Eisennitrid sehr weit auseinander. Betreffs der B. und den Eigenschaften dieser Verb. konnten Vf. die Angaben von FOWLER (J. Chem. Soc. London 79. 285; C. 1901. I. 164. 774) bestätigen. Kobaltnitrid,  $\text{Co}_3\text{N}_2$ , Nickelnitrid,  $\text{Ni}_3\text{N}$  (?) und Kupfernitrinid,  $\text{Cu}_3\text{N}$ , verhalten sich dem Eisennitrid sehr ähnlich. Ersteres ist ein gräulich schwarzes Pulver, welches sich am besten bei ca.  $470^\circ$  bildet; Nickelnitrid entsteht bei Temperaturen von  $400^\circ$  aufwärts bis  $600^\circ$ , während Kupfernitrinid sehr leicht zersetzlich ist und nur innerhalb enger Temperaturgrenzen besteht.

Auch die Edelmetalle Silber, Gold und Platin zers.  $\text{NH}_3$ , wenn auch in geringerem Grade als die übrigen Metalle. Ihre physikalischen Eigenschaften werden dabei ebenso verändert, und es ist anzunehmen, daß sich auch hier Nitride bilden. Letztere allerdings sind auch in Ggw. eines Überschusses an  $\text{NH}_3$  ganz unbeständig und zersetzten sich in Metall und Stickstoff. (J. Chem. Soc. London 79. 1245—56. November. Glasgow.) FAHRENHORST.

Henri Moissan, *Elektrolyse von Chlorammonium in Lösung von flüssigem Ammoniak*. Die Arbeit von O. RUFF (S. 906) veranlaßt den Vf. zur Mitteilung der folgenden Unterss., welche zur Fortsetzung der Unterss. von Lithiumammonium u. Calciumammonium angestellt worden sind. Ammoniumjodid ist ll., Ammoniumbromid zl., Ammoniumchlorid wl. und Ammoniumfluorid unl. in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-50^\circ$ . Bei der Elektrolyse konnte Vf. zunächst die Angaben FRENZEL'S (Z. f. Elektrochemie 1900. 477) bestätigen, daß die Leitfähigkeit des flüssigen  $\text{NH}_3$  mit der Reinheit abnimmt. Beim Durchleiten eines Stromes von 115 Volt u. 30 Amp. durch flüssiges  $\text{NH}_3$  entwickelt sich an beiden Elektroden kein Gas, sobald man aber  $\text{NH}_4\text{Cl}$  darin auflöst, geht der Strom mit Leichtigkeit hindurch, u. entwickeln sich an beiden Polen Gasblasen, und zwar am positiven Pol Chlor, welches bei diesen Temperaturen —  $60$  bis  $80^\circ$  — nicht wie bei gewöhnlicher Temperatur auf  $\text{NH}_3$  unter B. von N einwirkt. Am negativen Pole entsteht reiner Wasserstoff. Die analogen Erscheinungen treten, wie RUFF dargelegt hat, bei Anwendung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 713—14. [4/11.\*.]) HESSE.

Henri Moissan, *Zersetzung von Calciumammonium und Lithiumammonium durch Chlorammonium*. Um eventuell das Radikal  $\text{NH}_4$  bei  $-100^\circ$  im freien Zustande darzustellen, hat Vf.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf Calciumammonium,  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$ , u. Lithiumammonium,  $\text{LiNH}_3$ , bei  $-80^\circ$  einwirken lassen. Die Isolierung des  $\text{NH}_4$  gelang nicht, sondern es trat Zerlegung in  $\text{NH}_3$  und H ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 715—17. [4/11.\*.]) HESSE.

V. Thomas, *Über die Chlorobromide des Thalliums vom Typus  $\text{Tl}_4\text{X}_3$* . Unter

Bezugnahme auf die Arbeit von A. S. CUSHMAN (Amer. Chem. J. 24. 222; C. 1900. II. 837) bezeichnet Vf. es als nicht leicht erklärlich, daß man durch Krystallisation zu zwei verschiedenen Körpern gelangen könne, obgleich die beiden isomeren Chlorobromide CUSHMAN's,  $Tl_4Cl_3Br_3$ , in Übereinstimmung mit seinen (Vf.'s) Verss. in Lsg. durch Hitze dissociert werden. Er erinnert daran, daß nach seinen Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 80; C. 1901. I. 361) bei der Einw. von Br auf  $TlCl$  in Ggw. von W. ein einziges *Chlorobromid* vom Typus  $Tl_4X_3$ , d. i.  $Tl_4Cl_3Br_3$ , entsteht, das je nach den Versuchsbedingungen in Form von Nadeln oder Blättchen, bezw. als Gemisch beider erhalten werden kann. Die Nadeln und Blättchen scheinen ein und demselben Krystallsystem anzugehören. Beide Formen lassen sich unbegrenzt oft ineinander überführen. Je nachdem, ob man eine in der Hitze gesättigte Lsg. von  $Tl_4Cl_3Br_3$  rascher oder langsamer erkalten läßt, bilden sich die Nadeln mehr oder weniger reichlich und erscheinen früher oder später. Beide Formen erleiden unter dem Einfluß der Temperatur eine bemerkenswerte Farbenänderung. In der Hitze werden sie blutrot und nehmen beim Erkalten mehr oder weniger rasch die ursprüngliche orangegelbe Farbe wieder an. — Die Existenz des von CUSHMAN durch Einw. von  $TlBr_3$  auf  $Tl_4Cl_3Br_3$  erhaltenen *Chlorobromids*,  $Tl_3ClBr_3$ , erscheint dem Vf. noch der Bestätigung zu bedürfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 735—37. [4/11.\*].)

DÜSTERBEHN.

Carlo Formenti und Mario Levi, *Einwirkung von Aluminium auf die Salzlösungen und auf einige geschmolzene Salze*. Aus ihren ausgedehnten, zum Teil bereits veröffentlichten Verss. mit Salzen von Sb, As, Bi, Ag, Cu, Co, Ni, Si, Bo, Au, Pt, Pd, Cd, Pb, Sn, Be, Ce, Nb, Th, Zr, Cr, Ur, Tl,  $NH_4$ , Zn, Fe, Mn u. Hg folgern Vff., daß das Aluminium sich wie ein energisches Reduktionsmittel verhält, andere bisher dazu benutzte Metalle übertrifft und an ihrer Stelle verwandt zu werden verdient. In manchen Fällen tritt das Al nicht vollständig an die Stelle des im Salz gebundenen Metalls, oft findet sich das reduzierte Metall mit mehr oder weniger Al vermischt (auch als Legierung), so daß man sich immer von der Reinheit des erhaltenen Produkts überzeugen muß. In anderen Fällen bildet sich aus dem abgeschiedenen Metall ein basisches Salz, oder das Metall oxydiert sich; mit einigen Sulfaten bildet das Aluminium Alaune und wirkt sogar auf eine wss. Lsg. von  $AlCl_3$  unter Entw. von Wasserstoff und unter B. eines Subchlorürhydrats. Die Reduktion eines Metalls durch Al tritt um so leichter ein, je größer, z. B. bei den betreffenden Chloriden, die Differenz zwischen der Verbindungswärme des Al und der des anderen Metalls mit dem Chlor ist. (Boll. Chim. Farm. 40. 689—96. Oktober. 1906.) Mailand.)

ROTH.

Arthur Rosenheim und Robert Cohn, *Die roten Alkalichromoxalate*. Bei wiederholter Unters. der roten Alkalichromoxalate (Z. anorg. Ch. 11. 175) ergab sich, daß oberhalb  $170^\circ$  wieder Abgabe von W. stattfindet, wobei die Farbe der Salze in grün übergeht. Die Analysen ergaben, daß es *Dioxalato diaquochromisaure Salze* der Zus.  $[Cr_{(H_2O)_2}^{(C_2O_4)_2}]K + 3H_2O$ , resp.  $NH_4 + 3H_2O$ , resp.  $Na + 5H_2O$  sind. Die Aqueosalze sind leicht in Amminsalze überführbar, doch ist die Trennung der Prodd. bisher noch nicht gelungen.

Die Nachprüfung der Angaben von WYROUBOFF (Bull. Soc. franç. Minéral. 24. 93; C. 1901. I. 1362) über das graue unlösliche Chromoxalat hat die Zusammensetzung  $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 16H_2O$  (gegen 13) ergeben, von denen 6 (gegen 4) beim Erhitzen auf  $110^\circ$  zurückbleiben. Die Vff. beabsichtigen Fortsetzung der Unters. auch mit Bezug auf die Frage, ob das graue Salz ein Hydrat des Trioxalathexaquodichroms ist. (Z. anorg. Ch. 28. 337—41. 4/11. [19/7.] Berlin. N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) BÖTTGER.

W. Herz, *Zur Kenntnis einiger allotroper Modifikationen von anorganischen*

*Verbindungen.* Über das Nickelsulfid. Nickelsulfid, welches durch Schwefelammonium gefällt und mit W. dekantiert (unter Schutz vor Zutritt von Luft) ist in  $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure l. unter Entw. von  $H_2S$ ; nach längerem Liegen an der Luft löst es sich ohne wahrnehmbare B. von  $H_2S$ , dafür enthält die Lsg.  $SO_4''$ . Die Oxydation zu Sulfat ist auch direkt an der Farbe des NiS sichtbar. — Das aus Chromalaunlg. gefällte *Chromhydroxyd* ist in Alkalilauge ll., dagegen nicht, resp. viel schwerer das gewaschene und im Vakuumexsikkator getrocknete. Eine nähere Unters. dieser Verhältnisse wird ausgeführt. Die über das *Zinkoxyd* mitgeteilten Verss. bestätigen die Angaben von OSTWALD in seinen Grundlinien über die Gründe der Farbänderung des Zinkoxyds in gelb beim Erwärmen. (Z. anorg. Ch. 28. 342—45. 4/11. Breslau. Chemisches Institut der Universität.) BÖTTGER.

J. Aloy, *Untersuchungen über das Uran und seine Verbindungen.* (Ann. Chim. Phys. [7] 24. 412—32. Nov. — C. 99. I. 917; II. 335; 1900. II. 22; 1901. I. 608. 815. 994.) HESSE.

J. Koster und S. J. Stork, *Die Identität des roten und des gelben Quecksilberoxyds.* OSTWALD hat nachgewiesen (Z. physik. Ch. 17. 183; 18. 159; 34. 495), daß das rote und das gelbe Quecksilberoxyd identisch sind. Da das Verhalten des gelben und des roten  $HgO$  gegen Oxalsäure von verschiedenen Pharmakopöen als Unterscheidungs mittel der beiden Oxyde angegeben wird, untersuchten Vff. den quantitativen Verlauf der Einw. einer wss. Oxalsäurelg. auf gelbes  $HgO$  und rotes  $HgO$  verschiedenen Feinheitsgrades u. fanden, entsprechend der Ansicht OSTWALD's, daß 1. der Unterschied im Verhalten der beiden Oxyde gegen Oxalsäure quantitativer u. nicht qualitativer Art ist, und daß 2. der Unterschied umso mehr verschwindet, je feiner das rote  $HgO$  pulverisiert ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 394—97. 11/11. Chem. Lab. d. Univ. Amsterdam.) ALEXANDER.

F. Kohlrausch u. F. Dolezalek, *Die Löslichkeit des Bromsilbers und Jodsilbers im Wasser.* Die Verss. wurden unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt. Die Stoffe wurden durch Dest. von  $HBr$ , resp.  $HJ$  in eine Lsg. von  $AgNO_3$  dargestellt und lange Zeit ausgewässert. Das im Jenaer Glas 59 gehaltene W. wurde vor Verunreinigungen möglichst geschützt und immer vor der Unters. die Leitfähigkeit der Salze gemessen. Die ausgetratete Kohlensäure wurde mittels eines Schlauches entfernt, da sie sich von großem Einfluß erwies. Beim Jodsilber hat eine Temperatur von  $0,1^\circ$  einen größeren Einfluß als das ganze Jodsilber. Der von dem Leitvermögen der festen Salze herrührende Fehler ließ sich durch geeignete Entfernung der Elektroden vom Boden des Gefäßes eliminieren. Die Messungen geschahen bei rotem Licht. — *Bromsilber.* Aus 6 Paaren von Messungen an durch Ausgehen von über- resp. untersättigten Lsgg. hergestellten Lsgg. fanden die Vff. bei  $21,1^\circ$  einen Zuwachs des Anfangswertes  $10^{-6}$  des Wassers um  $0,075 \cdot 10^{-6}$ ; der mittlere Fehler des Einzelbestimmung ist  $\pm 0,009$ , resp.  $\pm 0,007$ . Mit Hilfe des Äquivalentleitvermögens 131 bei  $21,1^\circ$  berechnet sich der Sättigungsgehalt  $0,57 \cdot 10^{-8}$  Grammäquivalente/Liter oder  $0,000107$  g/Liter. Der Einfluß der Temperatur zwischen  $4$  und  $20^\circ$  ergab auf  $1^\circ$  ein mittleres Wachstum um  $3,2$ , resp.  $4,8\%$  des Mittelwertes.

Bei *Jodsilber* konnte nur der Zuwachs der Leitfähigkeit des über das Jodsilber geschichteten W., nachdem der Bodenkörper  $5$ , resp.  $10$  Minuten durch Schütteln suspendiert gehalten worden war, bestimmt werden. Für die Einw. des Gefäßes wurde eine Korrektur  $+ 0,0006 \cdot 10^{-8}$  in der Stunde angebracht. Der Zuwachs des Leitvermögens bei  $20,8^\circ$  durch gelöstes  $AgJ$  beträgt  $0,0020 \cdot 10^{-6}$ . Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung ist  $\pm 0,0004 \cdot 10^{-6}$ . Diese Genauigkeit beanspruchen die Vff. für das ganze Resultat. Die gelöste Menge berechnet sich bei  $20,8^\circ$  zu  $0,015 \cdot 10^{-8}$  Grammäquivalent/Liter mit einem Fehler  $\pm 0,003 \cdot 10^{-8}$ , resp.  $0,0035$  mg.

Die früheren Angaben von KOHLRAUSCH und ROSE sind zu hoch, die von HOLLEMANN noch erheblicher. — Die auf elektromotorischem Wege gefundenen Werte von GOODWIN, THIEL und SPEKETER zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den Werten der Vf. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin. 1901. 1018—23. 24/10.)

BÖTTGER.

**S. Tanatar**, *Über das sogenannte Silberperoxydnitrat*. Der Vf. beabsichtigte die Prüfung der Frage, ob bei der Elektrolyse von Nitraten oder bei der Oxydation der Nitrate mit Wasserstoffperoxyd Pernitrate entstehen, da die Ergebnisse der Unterss. von MULDER und SULC des bei der Elektrolyse von Silbernitrat an der Anode entstehenden schwarzen Prod. zur Zus.  $Ag_7NO_{11} = 3Ag_2O_2 \cdot AgNO_3$  führen. Der Vf. gelangte bezüglich der Zus. durch Bestimmung des Superoxydsauerstoffs, des Silbernitrats, des Gesamtsilbers und des Wassergehaltes zum gleichen Ergebnis. Das in schwarzgrauen Krystallen erhaltene Prod. verliert langsam Sauerstoff, reagiert mit NaCl nicht in der Kälte und giebt keine Spur von Na-Pernitrat. Mit KJ giebt es AgJ und KJO<sub>3</sub>. — Bei der Elektrolyse einer Lsg. von AgF erhielt Vf. eine ähnliche Verb. der Zus.  $Ag_{16}F_3O_{16}$ . Da Sauerstoffsäuren des F nicht bekannt sind, ist die Annahme berechtigt, daß dieser Verb. die Formel  $4Ag_3O_4 \cdot 3AgF$  zukommt, und dem Peroxydnitrat  $2Ag_3O_4 \cdot AgNO_3$ . — Ausser dem Superoxyd  $Ag_3O_4$  giebt es wohl auch noch das Superoxyd  $Ag_2O_3$ , welches aber rasch in das erstere übergeht. — Ferner erhielt Vf. noch ein Fluorid:  $2Ag_3O_4 \cdot AgF$ , das beim Digerieren auf dem Wasserbade aus ersterem entsteht. (Z. anorg. Ch. 28. 331—36. 4/11. Odessa. Chem. Lab. der Neuruss. Universität.)

BÖTTGER.

**Koloman Emszt**, *Über die Silbersubhaloide*. Der Vf. hat das Verhalten der nach VOGEL (Phot.M. 36. 344) durch Umsetzung von Cuprohaloiden mit Silbernitrat erhaltenen Prodd., die ihrer Zus. nach Silbersubhaloide der Formel  $Ag_2Cl$  sein könnten, gegen Salpetersäure, Ammoniak und Thiosulfat untersucht und hat gefunden, daß HNO<sub>3</sub> die Hälfte des Silbers löst, NH<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Silberchlorid, resp. Bromid, resp. Jodid. Die Thatfachen, daß diese Prodd. lichtempfindlich sind, und daß ein Entwickler ohne Einfluß auf sie ist, zeigen, daß dieselben nicht mit den bei der Einw. des Lichts auf photographische Platten entstehenden Subhaloiden identisch sind. — Quecksilber löst aus allen drei Verb. Silber heraus. Durch Schlämmen läßt sich die Zus. im Sinne einer Anreicherung an Silber verändern, so daß anzunehmen ist, daß die Verb. unmittelbar nach ihrer Entstehung in metallisches Silber und Silberhaloid zerfallen. (Z. anorg. Ch. 28. 346—54. 4/11. [März] Budapest. II. Chem. Inst. d. Universität.)

BÖTTGER.

**K. Drucker**, *Über die Löslichkeitsverhältnisse des Silbersulfats und des Merkursulfats*. Die Bestimmungen wurden durch Schütteln von festem Salz mit W., resp. mit Lsgg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25° und Titrieren des Ag<sup>+</sup> mit Rhodan und Fällen des Hg<sup>+</sup> als HgCl ausgeführt. Die Ergebnisse sind die folgenden:

Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
c	L	c	L
H <sub>2</sub> O	—	H <sub>2</sub> O	—
1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0400	1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0200
1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1000	1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0400
1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2000	1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1000
1/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2000	1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2000
		1/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0200
		1/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0400
		1/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1000
		1/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2000

$11,71 \cdot 10^{-4}$

$8,31 \cdot 10^{-4}$

$8,78 \cdot 10^{-4}$

$8,04 \cdot 10^{-4}$

$9,05 \cdot 10^{-4}$

$2,57 \cdot 10^{-2}$

$2,60 \cdot 10^{-2}$

$2,64 \cdot 10^{-2}$

$2,71 \cdot 10^{-2}$

$2,75 \cdot 10^{-2}$

$2,46 \cdot 10^{-2}$

$2,36 \cdot 10^{-2}$

$2,31 \cdot 10^{-2}$

$2,32 \cdot 10^{-2}$

Die Angaben sind höher als die früheren. Die Beeinflussung der Löslichkeit durch die Zusätze ist kleiner, als dem Massenwirkungsgesetz entsprechend. Den Grund für das abnorme Verhalten kann Vf. noch nicht angeben. Die geringere Herabsetzung der Löslichkeit des  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  im Vergleich mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hängt möglicherweise mit der Auflösung von durch Hydrolyse entstandenem Oxyd oder Hydroxyd zusammen. (Z. anorg. Ch. 28. 361—63. 4/11. [August] Breslau. Chem. Inst. der Univ.)

BÖTTGER.

Wladislaw Asch, *Beitrag zur Chemie der Silikomolybdate*. In der Einleitung setzt der Vf. den Zweck der Unters. auseinander. I. Teil. Das als Ausgangsmaterial dienende Salz:  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  wurde durch Sättigen von Natriumsilikat,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , mit  $\text{MoO}_3$  dargestellt. Die eingedampfte gelbe Lsg. scheidet grofse gelbe Krystalle des monoklinen Systems ab. Bei freiwilligem Verdunsten der Lsg. bilden sich zwei Arten von Krystallen, die dimorph sind oder sich durch verschiedenen Wassergehalt unterscheiden. — Der Vers., die Kieselmolybdate durch Sättigen von Alkaliparamolybdatlsgg. mit Kieselgallerte zu gewinnen, verlief erfolglos. — Mit Hilfe des Na-Salzes stellte Vf. eine grofse Zahl anderer Kieselmolybdate durch doppelte Umsetzung her, die meisten sehen gelb, das Ni-Salz grün, das Co-Salz rot und das Mn-Salz rosa aus. Analysiert wurden:  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{BaO}$ , resp.  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . — Die Lsg. des Na-Salzes giebt mit Silbernitrat aus verd. Lsgg. ein gelbes  $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  u. rotes Salz, aus konz. Lsg. die Verb.  $4\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Behandlung eines Mols der normalen Salze mit 6 Molen HCl wurden die Salze:  $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , resp.  $1,5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  erhalten, ferner durch Eindampfen einer äquimolekularen Lsg. der freien S. und des K-Salzes oder durch Vermengen eines Mol. der freien S. mit 2 Mol.  $\text{KNO}_3$ . — Durch Wechselwirkung des sauren Salzes mit  $\text{AgNO}_3$  werden beim Eindampfen ein rubinrotes schwer l. und ein gelbes etwas l. Salz,  $1,5\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , erhalten. — Durch Alkalien werden die Salze zers. — Durch Behandlung von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  mit kleineren als zur Sättigung ausreichenden Mengen von  $\text{MoO}_3$  konnten keine an  $\text{MoO}_3$  ärmeren Salze erhalten werden. — Nach der Methode von DRECHSEL erhielt Vf. die freie S.  $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Der zweite Teil handelt von den Vers. über die Basizität. Bei der Dialyse wurde im Diffusat annähernd dasselbe Verhältnis  $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{MoO}_3$  beobachtet. — Die Messungen der Leitfähigkeit verschiedener Verdünnungen der freien S. und des Salzes  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  bei 10, 20, 30 u. 40° ergaben die Anwendbarkeit der von KOHLRAUSCH gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf diese Stoffe. — Ferner bestimmte Vf. die Dichtigkeit derselben Lsgg. bei gleichen Temperaturen. — Für das Molekulargewicht des normalen Na-Salzes ergeben sich nach der Methode von LÖWENHERZ (Z. physik. Ch. 18. 75) normale Verhältnisse. Aus dem W-Verlust beim Trocknen bei 100° schließt Vf., dafs das normale 3,5, das saure 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  als Konstitutionswasser enthält. — Der dritte Teil betrifft die Methoden der Analyse. Die Trennung des Molybdäntrioxyds konnte mit gutem Erfolge durch Erhitzen der Salze in einem Rohre auf 200° in einem Strome von trockener Salzsäure durchgeführt werden. Bisweilen gelingt die Entfernung der letzten Mengen schwierig; doch ist sie immer durch mehrmaliges Eindampfen des Rückstandes mit konz. Salzsäure erreichbar. Die kondensierte  $\text{MoO}_3$  wurde mafsanalytisch nach FRIEDHEIM und EULER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2061) oder durch Wägung bestimmt. Die Base konnte meist durch Behandlung mit W. von der Kieselsäure getrennt werden. — Komplexe Silikomolybdate mit anderen Verhältnissen als  $1\text{SiO}_2 : 12\text{MoO}_3$  konnte Vf. nicht auffinden. (Z. anorg. Ch. 28. 273—313. 4/9. Berlin. Wissenschaftl. Lab. u. II. Chem. Institut d. Universität.)

BÖTTGER.

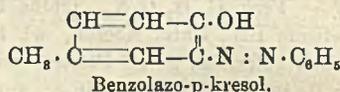
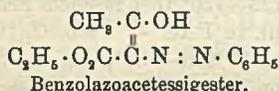
## Organische Chemie.

A. F. Holleman, *Studien über die gleichzeitige Bildung der isomeren Substitutionsprodukte des Benzols. VI. Mitteilung.* In Gemeinschaft mit B. R. de Bruyn, *Nitrierung des Jodbenzols.* (Vgl. S. 287.) Das zu den Verss. benutzte Jodbenzol, Kp. 185°, F. —30,5°,  $D_4^{25}$  1,8228, wurde nach den Angaben von GATTERMANN (Praxis d. organ. Chemikers, 4. Aufl., S. 206), das *o*-Nitrojodbenzol, F. 54°, nach den Angaben von ULLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 180; C. 96. II. 538), das *p*-Nitrojodbenzol, E. 173,1°, durch Nitrierung von Jodbenzol bei 0°, Entfernung der gleichzeitig gebildeten *o*-Verb. durch sd. A. und zweimaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eg., und das *m*-Nitrojodbenzol, F. 34,5°, nach den Angaben von FERTSCH u. HEUBACH (LIEBIG'S ANN. 303. 338; C. 99. I. 485) dargestellt. Die D.D. der 3 Nitrojodbenzole bei 155° wurden nach der Methode von EYKMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 24) zu 1,8100 (*o*-), 1,8039 (*m*-) und 1,8090 (*p*-) bestimmt. Ferner ermittelten Vff. die EE. von *o*- und *p*-Nitrojodbenzoldmischungen bekannter Zus., d. h. in diesem Falle den Punkt, wo gerade der letzte Krystall geschmolzen ist, und den eutektischen Punkt der verflüssigten Gemische. Ausgeführt wurde die quantitative Nitrierung des Jodbenzols (25 g Jodbenzol, 50 ccm HNO<sub>3</sub> von der D. 1,48 und 10 ccm HNO<sub>3</sub> von der D. 1,52) bei 0° und —30°. Dieselbe ergab, daſs auſser *o*- und *p*-Nitrojodbenzol eine geringe Menge von Dinitrojodbenzol 1,2,4 ( $J = 1$ ) — nachgewiesen durch die höhere  $D^{165}$ , und den niedrigeren eutektischen Punkt des Gemisches — entsteht, und zwar bildet sich diese erst sekundär aus bereits fertigem *o*-Nitrojodbenzol in einer Menge von 1,1% (bei —30°) u. 1,3% (bei 0°). Auf Grund der EE. der Gemische und unter Umrechnung der entstandenen Dinitrojodbenzolenge auf *o*-Nitrojodbenzol waren bei —30° 35,3% *o*- und 64,7% *p*-, bei 0° 34,2% *o*- und 67,8% *p*-Nitrojodbenzol gebildet worden. Bemerkenswert ist, daſs bei —30° eine gröſsere Menge des Nebenprod. entsteht, als bei 0°, während bei der Nitrierung von Chlor- und Brombenzol das Gegenteil der Fall ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 352—59. [Juli.] Groningen. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

W. Autenrieth und P. Rudolph, *Über die Einwirkung aliphatischer Disulfchloride auf aromatische Aminbasen.* Läßt man auf die Lsg. von Äthylendisulfochlorid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (1 Mol.), in Bzl. Anilin (3 Mol.) einwirken, so tritt selbst unter starker Kühlung Rk. ein unter Abspaltung von SO<sub>2</sub>, Abscheidung von salzs. Anilin u. B. von Vinylsulfonanilid, CH<sub>2</sub>:CH·SO<sub>2</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Die Konstitution dieser Verb. folgt aus ihrem Säurecharakter, ihrer Zerlegbarkeit in Anilin und Isäthionsäure und dem Verlaufe der Methylierung, welche zu demselben neutralen Körper führt, welcher aus Methylanilin und Äthylendisulfochlorid entsteht. Das Vinylsulfonanilid addiert allerdings trotz der vorhandenen Doppelbindung weder Wasserstoff, noch Brom; indessen ist ein solches Verhalten bei Verb., welche eine Sulfongruppe an einem doppelt gebundenen C-Atom enthalten, schon früher beobachtet worden. Das Vinylsulfonanilid entsteht auch beim Schütteln von Äthylendisulfochlorid mit Anilin und Natronlauge, sowie aus Chloräthylsulfochlorid und Anilin in Bzl.-Lsg. Das Propylendisulfochlorid, CH<sub>3</sub>·CH(SO<sub>2</sub>Cl)·CH<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>Cl, verhält sich dem Äthylendisulfochlorid ganz analog und bildet mit Anilin Propylensulfonanilid, CH<sub>3</sub>·CH:CH·SO<sub>2</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; dagegen reagiert Trimethylendisulfochlorid, SO<sub>2</sub>Cl·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>Cl, glatt unter B. von Trimethylendisulfonanilid, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Es scheint danach die Gesetzmäßigkeit zu bestehen, daſs die aliphatischen  $\alpha$ - $\beta$ -Disulfochloride mit arom. Aminen leicht 1 Mol. SO<sub>2</sub> abspalten unter B. ungesättigter Monosulfonanilide, während die  $\alpha$ - $\gamma$ -Disulfochloride unter denselben Bedingungen die gesättigten Disulfonanilide liefern.

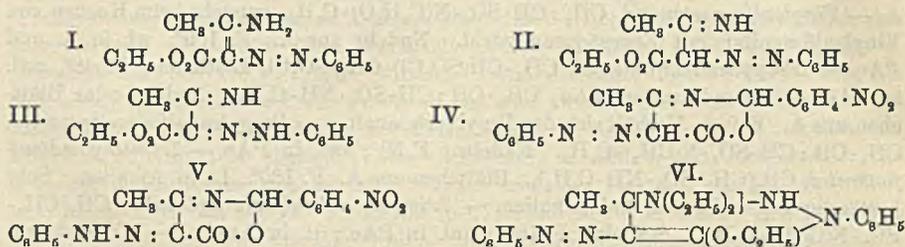
*Äthylendisulfochlorid*,  $\text{SO}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ , entsteht aus äthylendisulfosaurem Natrium und  $\text{PCl}_5$ . Es bildet Nadeln vom F.  $91^\circ$  und ist gegen kaltes W. sehr beständig. — *Vinylsulfonanilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NS}$ . Blättchen aus W., F.  $68^\circ$ ; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. Ll. in Ätzalkalien, Ammoniak und Alkalicarbonaten. — *Vinylsulfonmethyl-anilid*,  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . F.  $79^\circ$ ; wird durch s. konz. Salzsäure in Isäthionsäure und Methylanilin gespalten. Unl. in Alkalien. — *Vinylsulfonbenzyl-anilid*,  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Prismen aus A., F.  $87^\circ$ , zwl. in Ä., Bzl., Chlf., A. — *Vinylsulfonacetanilid*,  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht beim Kochen von Vinylsulfonanilid mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus A., F.  $100^\circ$ ; wl. in Ä. und PAe. — *Propylendisulfochlorid*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{Cl})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ , Blättchen; F.  $48^\circ$ , zwl. in PAe. — *Propylensulfonanilid*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Nadeln oder Blättchen aus A. F.  $91^\circ$ . Verhält sich der Vinylverb. analog. — *Propylensulfonmethyl-anilid*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Nadeln. F.  $58^\circ$ ; swl. in PAe. — *Trimethylendisulfo-nanilid*,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Blättchen aus A. F.  $130^\circ$ . Ll. in Alkalien. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien. — *Trimethylendisulfo-nbenzylanilid*,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_7)\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$ . Nadeln. F.  $160^\circ$ ; unl. in PAe.; ll. in Aceton. — *Trimethylen-disulfonacetanilid*,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$ . Prismen aus A. F.  $176^\circ$ . — *Äthylsulfonanilid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Beim Erwärmen der Lsg. von Äthyl-sulfochlorid und Anilin in Bzl. Nadeln. F.  $55^\circ$ . Ll. in Alkalien. — *Äthylsulfonbenzylanilid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_7)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Durch Benzylierung des Äthylsulfonanilids. Blättchen aus A. F.  $100^\circ$ . — *Äthylsulfonacetanilid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Rhombische Blättchen aus A. F.  $110^\circ$ ; wl. in Ä. und Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3467—82. 9/10. [September.] Freiburg i/B. Univ.-Lab.) PRAGER.

B. Prager, *Über fettaromatische Aminoazokörper*. Die Enolform des Benzol-azoacetessigesters kann als Analogon der aromatischen Orthooxyazoverbb. betrachtet werden:



Fettaromatische Analoga der Aminazoverbb. sind bisher nicht bekannt. Das der Enolform des Acetessigesters entsprechende Amin, der  $\beta$ -Aminocrotonsäureäthylester,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , vereinigt sich mit *Diazobenzol* zu *Benzolazoaminocrotonsäureester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Die Kuppelung verläuft am besten in salzsaurer Lsg.; bei geeigneter Konzentration krystallisiert das Chlorhydrat des Aminoazokörpers aus der Fl. aus; durch Zerlegung mittels Ammoniaks gewinnt man die Farbstoffbase. Ätzende, kohlensaure oder essigsäure Alkalien dürfen bei Kuppelung nicht angewandt werden, da in ihrer Ggw. Abspaltung der Aminogruppe und B. von Benzolazoacetessigester erfolgt. Benzolazoaminocrotonsäureester besitzt ausgeprägten Basencharakter; die Verb. löst sich in verd. Mineralsäuren u. in verd. Essigsäure schon in der Kälte leicht auf und wird durch Ammoniak unverändert gefällt. Indessen ist die Aminogruppe nur locker gebunden, läßt man die saure Lsg. längere Zeit stehen, so wird Ammoniak abgespalten und Benzolazoacetessigester gebildet; dieselbe Zers. erfolgt bei der Einw. von Alkalien, wie beim Kochen mit W. Mit *p-Nitrobenzaldehyd* reagiert der Benzolazoaminocrotonsäureester in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von A. u. B. einer Verb.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ ; diese besitzt neutralen Charakter und wird durch alkoh. Schwefelsäure in *p-Nitrobenzaldehyd* und Benzolazoacetessigsäure gespalten. Anders reagiert *p-Nitrobenzaldehyd* mit dem aus *Methylaminocrotonsäureester* u. *Diazobenzol* entstehenden *Benzolazomethylaminocrotonsäureester*. Hier findet Zusammentritt der Komponenten ohne Austritt von W. oder A. statt. Das Reaktionsprod.  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$  spaltet zwar bei der

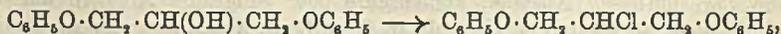
Einw. alkoh. Schwefelsäure Methylamin ab, es tritt aber weder Nitrobenzaldehyd, noch Benzolazoacetessigester, noch Benzolazoacetessigsäure als Spaltungsprod. auf. Während also die Basizität der Aminoazokörper in den Salzen die Konstitution nach Formel I. anzunehmen nötigt, spricht die Verschiedenheit der Aldehydreaktion bei dem methylierten und bei dem nicht methylierten Aminoazokörper zu gunsten der desmotropen Iminoformeln II. oder III. Für die Verb.  $C_{17}H_{14}O_4N_4$  kommen die desmotropen Formeln IV. und V. in Betracht.



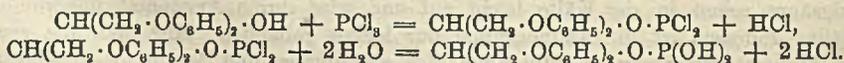
Mit *Diäthylaminocrotonsäureester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , reagiert Diazobenzol nicht unter B. des erwarteten Aminoazokörpers. Es treten vielmehr zwei Mol. Diazobenzol mit 1 Mol. des Esters zusammen, aber nicht in glatter Rk. Bei der Kuppelung in essigsaurer Lsg. wurde eine Verb.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_6$  erhalten, deren Konstitution vielleicht die Formel VI. zum Ausdruck bringt.

*Benzolazoaminocrotonsäureäthylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Rhombisch geformte gelbe Tafeln aus Bzl + Lg. F. 102–103°; swl. in PAe., sonst ll. — *Verb.*  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ . Gelbe Krystalle; F. 176–177°; zwl. — *Benzolazomethylaminocrotonsäureester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ . Orangefarbene derbe Krystalle aus A. F. 113–114°; zwl. in PAe., sonst ll. Verhält sich SS. und Alkalien gegenüber der nicht methylierten Verb. analog. — *Verb.*  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4$ . Gelbe Krystalle. F. 123–125° (bei raschem Erhitzen); l. in heißem Bzl, Chlf., Aceton, wl. in A. u. Ä., unl. in PAe. — *Verb.*  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_6$ . Rhombisch geformte, gelbe Platten aus Bzl. + PAe. F. 135–136°; wl. in Mineralsäuren; ll. in 50%iger Essigsäure; auf Zusetzung von Mineralsäuren zur essigsäuren Lsg. werden die betreffenden Salze gefällt. Chlorhydrat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_6 \cdot \text{HCl}$ . F. 176° bis 177°; swl. in W.; ll. in verd. Essigs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3600–6. 9/11. [14/10.] Berlin. Hofmannhaus.) PRAGER.

D. B. Boyd, *Einwirkung der Chloride des Phosphors auf aromatische Äther des Glycerins. Diaryloxyisopropylphosphorige Säuren.* Glycerindiphenyläther reagiert mit Phosphorpentachlorid unter B. von Diphenoxyisopropylchlorid:



während bei Einw. von Phosphortrichlorid u. Behandlung des Reaktionsprod. mit W. diphenoxyisopropylphosphorige S. entsteht nach der Gleichung:



Analog verhalten sich der Phenyl-p-tolyl- und der Di-p-tolyläther.

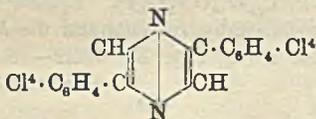
JAROSCHENKO (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29. 223; C. 97. II. 334) will das Verhalten von Alkoholen zu  $\text{PCl}_3$  als Unterscheidungsmittel zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen gebrauchen; nach ihm sollen primäre Alkohole unter B. einer Phosphorverb. des Typus  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{PCl}_2$ , sekundäre dagegen unter B. ungesättigter KW-stoffe reagieren. Nach den Verss. der Vf. ist diese Unterscheidung nicht zutreffend.

Experimenteller Teil. Beim Erhitzen von Glycerindiphenyläther (1 Mol.)

mit  $\text{PCl}_5$  (1 Mol.) entsteht *Diphenyloxyisopropylchlorid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$ , Prismen aus Lg., F. 37°, sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, destilliert ohne Zers. unter gewöhnlichem Druck. Erhitzt man den Diphenyläther (3 Mol.) mit  $\text{PCl}_5$  (4 Mol.) und gießt das Prod. in W., so erhält man *diphenyloxyisopropylphosphorige Säure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{P} = \text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{P}(\text{OH})_2$ , Nadeln aus Äthylacetat, F. 119—120°, sll. in A., l. in Bzl., Chlf., Aceton, unl. in Ä. u. Lg. Sie ist zwl. in k. W. und wird aus der Lsg. durch Zusatz von wenig HCl gefällt. Die Lsg. des  $\text{NH}_4$ -Salzes zers. sich beim Kochen nicht; durch Einw. von h. KOH dagegen wird die S. hydrolysiert. — *Glycerinphenyl-p-tolyläther*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , wurde nach LINDEMAN's Methode aus p-Kresol, Na-Äthylat und Glycidphenyläther erhalten. Weiße Blättchen aus A., F. 73,5—76°. Kann unter vermindertem Druck ohne Zers. destilliert werden. — Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht *Phenoxy-p-tolyloxyisopropylchlorid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , Platten aus Lg., F. 60°, mit  $\text{PCl}_5$  *phenoxy-p-tolyloxyisopropylphosphorige Säure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{P} = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{P}(\text{OH})_2$ , Nadeln aus Äthylacetat, F. 106—107°.  $\text{NH}_4$ -Salz bildet seidige Krystalle, ist sll. in W. und wird aus der konz. Lsg. durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt. — Aus Glycerindi-p-tolyläther wurden analog erhalten *Di-p-tolyloxyisopropylchlorid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , kleine Rhomboeder aus Lg., F. 70°, und *di-p-tolyloxyisopropylphosphorige Säure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_5\text{P} = \text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{O}\cdot\text{P}(\text{OH})_2$ , Nadeln aus Äthylacetat, F. 111—112°. Die letzten vier Verb. gleichen in ihren Eigenschaften sehr den entsprechenden Diphenoxyverb. Das Studium derselben soll fortgesetzt werden. (J. Chem. Soc. London 79. 1221—27. November. Southampton. HARTLEY College. Chemical Department.)

FAHRENHORST.

**A. Collet**, *Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die  $\omega$ -Bromderivate des Methyl-p-chlorphenylketons und Methyl-p-bromphenylketons*. 20 g Brommethyl-p-chlorphenylketon,  $\text{BrCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  werden zu 200 ccm mit  $\text{NH}_3$  gesättigtem, 93%ig. Alkohol gesetzt. Am anderen Tage scheiden sich 6—7 g *Di-p-chlorphenyl- $\gamma$ -diazin*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$  (nebenstehende Formel) aus, gelbliche, glänzende Blättchen, F. 200 bis 201°, wl. in sd. A., l. in Essigsäure, ll. in Chlf. — Das in analoger Weise behandelte Brommethyl-p-bromphenylketon giebt das entsprechend konstituierte *Di-p-bromphenyl- $\gamma$ -diazin*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$ , gelbe, glänzende Nadeln, F. 235—236°, wl. in sd.



A. und sd. Eg., l. in Chlf. Beide Diazine werden von Salpetersäure, D. 1,40, beim Kochen gel. und beim Abkühlen unverändert wieder ausgeschieden. Sie sind auch l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit roter, bei Zusatz von W. verschwindender Färbung. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 929—31. 5/11.)

HESSE.

**H. Rupe, A. Braun u. K. von Zembruski**, *Notizen: Über einige Abkömmlinge des Acetophenons*. — *m-Nitroacetophenon*,  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , stellen die Vff. wie folgt dar: Zu einer stark gekühlten Lsg. von Acetophenon in 5—6 Tln. konz. Schwefelsäure läßt man die äquimolekulare Menge Salpetersäure der D. 1,42, gel. in 3 Tln. Schwefelsäure, unter stetem Umrühren so langsam zuzufießen, daß die Temperatur  $+5^\circ$  nicht übersteigt; nach einer 1 Stunde gießt man die Lsg. auf Eis und krystallisiert das in theoretischer Menge erhaltene Rohprod. aus verd. A. um. — Bei der Reduktion zum *m-Aminoacetophenon*,  $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , geben die folgenden beiden Vorschriften annähernd die theoretische Ausbeute: 1. 25 g Eisen werden in 100 ccm W. + 5 ccm Essigsäure gel. und dann 15 g des in W. aufgeschlämmten Nitrokörpers allmählich eingetragen; nach beendigter Reduktion wird noch einige

Zeit erwärmt, dann mit 20%ig. Essigsäure gekocht, filtriert und mit Natronlauge übersättigt. — 2. 15 g *m*-Nitroacetophenon werden in 60 g h. A. gel., die abgekühlte Fl. mit 8 ccm konz. Ammoniak versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur mit  $H_2S$  gesättigt und 1 Stunde erwärmt. Gelblichweisse, schuppige Blättchen aus W. + A.; F. 99,5°. — *m*-Acetylaminoacetophenon,  $C_{10}H_{11}O_2N$ , durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Kochen der in Eg. gel. Base mit Acetanhydrid erhalten; Prismen oder Nadeln aus verd. A.; F. 128—129°. — *m*-Acetylaminoacetophenonoxim,  $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ , bildet sich, wenn man eine Lsg. von 5 g der Acetylverb. mit einer sodaalkalischen Hydroxylaminchlorhydratlsg. vermischt, einige Stunden in der Kälte stehen läßt und dann 1 Stunde erwärmt; Nadeln aus verd. A.; F. 192—194°. — *m*-Dimethylaminoacetophenon,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ , ist durch vierstündiges Erhitzen von salzsaurem *m*-Aminoacetophenon mit Methylalkohol auf 170—200° erhältlich; als vorteilhafter erwies es sich jedoch, 14 g Aminoacetophenon mit 36 g Jodmethyl, 35 g Soda und 350 ccm W. (Verf. von NOELTING u. SKAWINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 563) zu kochen, dann mit konz. Natronlauge zu übersättigen und auszuäthern. Strahligkrystallinische M.; F. 42—43°;  $Kp_{13}$ . 148°. — Jodhydrat,  $C_{10}H_{13}ON \cdot HJ$ . In W. wl. Krystalle. — Oxim,  $C_{10}H_{14}ON_2$ . Nadeln aus verd. A.; F. 78—79°. — Trimethylm-acetophenylammoniumjodid,  $CH_3CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$ , entsteht nach der Methode von NOELTING u. SKAWINSKY, sowie durch Erhitzen von *m*-Aminoacetophenon mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol auf 150°; breite Tafeln aus W.; F. 200—201°. — 2-Nitro-5-dimethylaminoacetophenon,  $(NO_2)(CH_3CO)C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ , bildet sich durch Einw. der Luft auf eine mit Nitrit versetzte salzsaure Lsg. von *m*-Dimethylaminoacetophenon; besser ist es jedoch, 18 g des Sulfats der Base kalt in 26 g Schwefelsäure u. 160 ccm W. zu lösen, 6 g Na-Nitrit in 25 ccm W. hinzuzufügen und dann eine Lsg. von 4 g  $KMnO_4$  in 80 ccm W. eintropfen zu lassen. Zentimeterlange, gelbe Nadeln mit stahlblauem Reflex aus verd. A.; F. 149—150°; zll. in A., schwerer in W. — Wurde mit  $SnCl_2 + HCl$  zum 2-Amino-5-dimethylaminoacetophenon,  $(NH_2)(CH_3CO)C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ , reduziert; gelbes Öl;  $Kp_{62-63}$ . 220°; wird an der Luft sofort braun und verschmiert. — Chlorhydrat,  $C_{10}H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$ . Nadeln; ll. in A., Eg., W.; wl. in Ä. — Zinndoppelsalz,  $C_{10}H_{16}ON_2Cl_2Sn$ . Gelbbraune Blättchen aus verd. Salzsäure. — Pt-Salz,  $C_{10}H_{16}ON_2Cl_2Pt$ . Braune Blättchen. — Durch kurzes Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid entstand die Acetylverb.; Nadeln aus W.; F. 146—148°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3522—26. 9/11. [21/10.] Mülhausen i. E. (Chemieschule) u. Basel.)

STELZNER.

L. van Scherpenzeel. *Berichtigung*. Die von Vf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 19. 376; C. 1901. I. 781) beschriebene B. von *Mesitylglykolsäure* ist bereits von V. MEYER und MOLZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1270; C. 97. II. 202) beschrieben worden. HOOGWERF u. VAN DORP haben auch schon früher die Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf Phenylglyoxylsäuren zur Darst. von Phenylcarbonsäure benutzt.

Bei der Oxydation von Pseudocumylmethylketon durch Permanganat bei höchstens 15° erhält Vf. keine Pseudocumylglykolsäure, sondern nur *Pseudocumylglyoxylsäure*, F. 61—62°, welche durch sd. verd.  $HNO_3$  oder durch  $H_2SO_4$  bei 40—50° in Durylsäure übergeführt werden kann. Das Pseudocumylmethylketon, F. 11°,  $Kp$ . 245—250°, wurde bereitet nach FRIEDEL-CRAFTS und BOESEKEN. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 328—30. Delft. Chem. Lab. der Polytechn. Schule.)

FROMM.

K. Auwers, *Bemerkung zu der Abhandlung von A. Hantzsch und E. Voegelen: „Zur Kenntnis der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide.“* In der genannten Abhandlung (S. 1060) findet sich ein Passus, der den Anschein erwecken kann, als sei von AUWERS aus der kryoskopischen Anomalie gewisser Säureamide die desmotrope Formel  $R \cdot C(OH) : NH$  gefolgert worden. Der Vf. macht nun darauf

aufmerksam, daß er ausdrücklich betont habe, die kryoskopische Anomalie könnte auch durch andere Ursachen als das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe hervorgerufen werden. In einer von HANTZSCH und VOEGELE übersehen abschließenden Untersuchung (Z. physik. Ch. 30. 529) hat der Vf. nachgewiesen, daß die bei den Säureamiden bestehenden kryoskopischen Verhältnisse in ihrer Gesamtheit nur mit Annahme der alten Amidformel verständlich sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3558—59. 9/11. [25/10.])

PRAGER.

Arthur Michael, *Zur Kenntnis der drei stereomeren Zimmtsäuren*. Die einfachste und ergiebigste Methode zur D. der Isozimmtsäure ist die Reduktion der  $\beta$ -Bromalloyzimmtsäure; man erhält bei diesem Verfahren neben wenig Zimmtsäure drei Teile Allozimmtsäure und ein Teil Isozimmtsäure. Die Zimmtsäure kann durch das wl. Calciumsalz abgeschieden werden, die anderen beiden SS. trennt man über ihre Bariumsalze, von denen das der Isozimmtsäure sl. in Methylalkohol, das der Allozimmtsäure wl. in Methylalkohol ist. Die Isozimmtsäure ist als ein selbstständiges chemisches Individuum aufzufassen, so daß drei stereomere Zimmtsäuren existieren. — Auch aus Allo- $\alpha$ -bromzimmtsäure bekommt man alle drei stereomeren Zimmtsäuren, die Isozimmtsäure aber in schlechter Ausbeute.

$\beta$ -Bromzimmtsäure, F. 134°,  $\beta$ -Chloralloyzimmtsäure, F. 142°, und beide  $\beta$ -Jodzimmtsäuren liefern bei der Reduktion nur Zimmtsäure und keine Isomeren. Durch Permanganatoxydation geht die Allozimmtsäure in die *razemische* Phenylglycerinsäure, F. 121°, über. Wird Brom im Dunkeln an die Zimmtsäureester addiert, so bildet sich ein Gemisch stereomere Dibromide, das zu mehr als der Hälfte aus den niedriger schmelzenden Isomeren bestehen kann. Während die Zimmtsäure also nach ihren physikalischen Eigenschaften und nach ihrer Beständigkeit sich wie eine fumaroide Verb. verhält, schließt sie sich bei der Halogenaddition dem Verhalten der maleinoiden Verbb. an. Vf. schlägt vor, daß die Vorsilbe Allo- den labileren Isomeren gegeben werden solle, ohne Rücksicht darauf, ob sie aus der Allozimmtsäure oder der Zimmtsäure bereitet sind. Die Widersprüche, welche sich im Verhalten der Zimmtsäure bemerkbar machen, bringen Vf. zu der Ansicht, „daß der stereochemische Verlauf beim Übergang von ungesättigten zu gesättigteren Körpern, sowie bei den umgekehrten Prozessen von den in Thätigkeit tretenden chemischen Kräften abhängt, und daher nicht nur eine Funktion der im Moleküle vorhandenen Atome, sondern auch des angreifenden Reagens ist.“

Phenylpropioisäure erhält man mit 85% Ausbeute, wenn man Zimmtsäuredibromid, F. 201°, allmählich in sehr verd. KOH einträgt, nach einigen Stunden vom Bromstyrol abfiltriert und aus dem Filtrat das Gemenge der  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren fällt. Diese werden nach dem Trocknen eine Minute lang im Schm. erhalten und so reine  $\alpha$ -Bromzimmtsäure gewonnen, welche bei 4stündigem Erhitzen mit 20%iger KOH Phenylpropioisäure liefert. Durch 12stünd. Stehen mit konz. HBr im Eisschrank wird die Phenylpropioisäure in  $\beta$ -Bromalloyzimmtsäure, F. 159° übergeführt, welche durch Behandlung mit Zinkstaub und A. in das Gemenge der drei Zimmtsäuren übergeführt wird. Aus diesem Gemenge kann die Zimmtsäure durch ihr wl. Calciumsalz getrennt werden. Allo- und Isozimmtsäuren werden über ihre Bariumsalze getrennt, von denen das erstere wl., das letztere sl. in Methylalkohol ist. Auf demselben Wege erhält man die drei SS. aus der Allo- $\alpha$ -bromzimmtsäure, F. 120°. *Isozimmtsäure*, F. 36—37°, aus Lg. kann ohne Veränderung geschm. werden, falls man Überschmelzung vermeidet. Isozimmtsäure l. sich unverändert in Eg. und erweist sich als monomolekular. Salze:  $C_{18}H_{14}O_4Ba \cdot 2H_2O$ , l. bei 20° in 4 Tln. Aceton, 5 Tln. W. und 0,3 Tln. Methylalkohol,  $C_{18}H_{14}O_4Ca \cdot 2H_2O$ , l. bei 20° in 5 Tln. Aceton, 4 Tln. W., wl. in Methylalkohol,  $C_{18}H_{14}O_4Sr \cdot 2H_2O$ ;  $C_{18}H_{14}O_4Mn \cdot 3H_2O$ ;  $C_{18}H_{14}O_4Cd$ , Prismen, F. 125—135°; Anilinsalz, F. 70—71°. Die Isozimmtsäure, F. 57°, von

LIEBERMANN hält Vf. für ein Gemenge. *Alloximmsäure*, F. 68°, Salze:  $C_{18}H_{14}O_4Ba \cdot 3H_2O$ , l. bei 20° in 124 Tln. Aceton, 15 Tln. W. und 38 Tln. Methylalkohol;  $C_{18}H_{14}O_4Ca \cdot 3H_2O$ ;  $C_{18}H_{14}O_4Sr \cdot 3H_2O$ ;  $C_{18}H_{14}O_4Mn \cdot 2H_2O$ , wl. in W.,  $C_{18}H_{14}O_4Cd \cdot 2H_2O$ , swl. in W. *Hydroximmsäure*, Bariumsals, l. in 1000 Tln. Methylalkohol von 25°, Calciumsals, l. in 23 Tln. W. von 27°. — Aus Phenylpropioisäure und konz. HJ entstehen bei 0°  $\beta$ -*Jodximmsäure*,  $C_9H_7O_2J$ , Blätter, F. 127—129°, ll. in  $CS_2$ , A., Ä., Bzl., wl. in W., und  $\beta$ -*Jodalloximmsäure*,  $C_9H_7O_2J$ , F. 186—188°, Krystalle, wl. in  $CS_2$ , A. und W. — Aus Zimmtsäureäthylester und Brom in  $CCl_4$  entsteht im Dunkeln neben dem gewöhnlichen Dibromid *Zimmtsäureäthylesterallobromid*,  $C_{11}H_{12}O_2Br_2$ , F. 28—30°, prismatische Krystalle, ll. in Ä.,  $CS_2$ , CHf.

Analog wird neben dem gewöhnlichen Zimmtsäuremethylesterdibromid, F. 117°, ein *Zimmtsäuremethylesterallobromid*,  $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ , F. 50—53°, bereitet. Aus Zimmtsäure und Brom entsteht im Dunkeln neben dem gewöhnlichen Dibromid, in geringerer Ausbeute, *Zimmtsäureallobromid*, F. 89—91°. Durch Oxydation der Alloximmsäure mit Permanganat bei niedriger Temperatur entsteht die *Phenylglycerinsäure*, F. 121°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3640—66, 9/11. [25/10.] TUFT'S College Mass. N. S. A.)

FROMM.

N. Kursanoff, *Aus dem Gebiete der cyclischen Verbindungen. II. Über Halogen-derivate des Menthols und einiger daraus erhaltenen Kohlenwasserstoffe.* (LIEBIG'S Ann. **318**, 327—44. — C. 1901, II, 346.)

HELLE.

Arthur Lapworth u. Walter Henry Lenton, *Die Konstitution der Camphansäure und des Bromcamphersäureanhydrids.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem.

Soc. s. C. 1901, I, 740.) *Camphansäureamid*,  $NH_2 \cdot CO \cdot C_8H_{13} < \begin{matrix} O \\ | \\ CO \end{matrix}$ , entsteht nur

in geringer Menge aus dem Chlorid und  $NH_3$ . Es erwies sich als identisch mit der von WREDEN (LIEBIG'S Ann. **163**, 339) aus Bromcamphersäureanhydrid und  $NH_3$  durch Erhitzen im verschlossenen Rohr erhaltenen Verb., welche letzterer für das Imid der Hydroxycamphersäure hielt. Die Ausbeute an Amid ist, wie Vf. fanden, ebenso gut, wenn man das Bromcamphersäureanhydrid 24 Stdn. in feinstem Pulverform mit konz. wss. Ammoniak (D. 0,88) stehen läßt. Erwärmt man das Amid mit 10% iger NaOH-Lsg., so entsteht *Camphanaminsäure*,  $C_{10}H_{17}O_4N = NH_2 \cdot CO \cdot C_8H_{13}(OH) \cdot COOH$ , glänzende Prismen aus Methylalkohol + Äthylacetat, von sehr vollkommener Spaltbarkeit, ll. in A., wl. in Äthylacetat, unl. in Bzl. und Lg. Der F. liegt bei 160°, ist aber wegen der leichten Umwandlung in das Laktone schwer zu bestimmen. Aus verd. A. krystallisiert die S. mit einem Molekül Krystallwasser. Eine verd. Lsg. des  $NH_4$ -Salzes giebt mit Ba- und Ca-Salzen keine Fällung; mit basischem Bleiacetat und Eisenchlorid entstehen weisse Fällungen; letztere verschwinden beim Erwärmen, indem sich die Fl. rötlichbraun färbt. — *Camphanonitril*,

$C_{10}H_{13}O_2N = CN \cdot C_8H_{13} < \begin{matrix} O \\ | \\ CO \end{matrix}$ , entsteht aus dem Amid durch Einw. von  $PCl_3$  +  $PCl_5$ . Es bildet farnkrautähnliche Krystalle, welche beim Zusammendrücken eine wachsweiße, campherartige M. bilden. Die Krystalle schm. bei 135—137° und sind völlig isotrop. Bei langsamem Erhitzen destilliert es fast unzers.; der Dampf riecht ähnlich wie Himbeeren.

Das Camphansäureamid läßt sich aufer über das Nitril auch durch Einw. von Natriumhypobromit u. Natriumhydroxyd in Camphanonsäure überführen. (J. Chem. Soc. London **79**, 1284—93, November, Bloomsbury Square, W. C. School of Pharmacy. Chemical Department.)

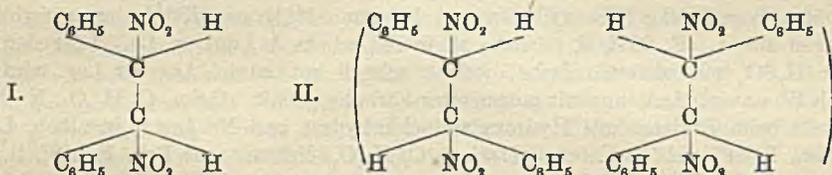
FAHRENHORST.

Cathelineau und Hauser, *Untersuchungen über das Kadeöl.* (Forts. von Bull.

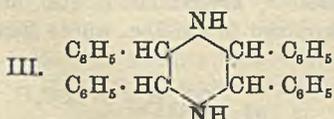
Soc. Chim. Paris [3] 25. 247; C. 1901. I. 784.) Vff. beschreiben die Darst. von Cadinenchlorhydrat durch Einleiten von HCl in eine Suspension von Cadinen in 3 Tle. 90%ig. A. Das rohe *Cadinen* wurde durch Dest. von 200 ccm Öl (Gruppe II. l. c.) unter Zusatz von 100 ccm 40%ig. NaOH mit Dampf gewonnen. Aus 1 l Kadeöl wurden ca. 80 g Cadinenchlorhydrat erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 931—33. 5/11.) HESSE.

P. Jeancard und C. Satie, *Die im Jahre 1901 destillierten Neroli- und Petitgrainöle*. Der Winter 1900—1901 war in Südfrankreich sehr strenge. Die Ernte begann daher erst ca. Mitte Mai. Im Vergleich mit den Eigenschaften der früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 605; C. 1900. II. 377) gewonnenen Öle zeigte das diesjährige Neroliöl eine etwas höhere D., fast dasselbe Drehungsvermögen und dieselbe Verseifungszahl. Die D. des Petitgrainöles war etwas kleiner, das Drehungsvermögen regelmäßiger und die Verseifungszahl dieselbe wie früher. Vff. stellen in einer Tabelle die ermittelten Daten zusammen; als neu bestimmte Eigenschaften werden auch Verseifungszahl in der Kälte, Oberflächentension u. spezifische Viskosität mitgeteilt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 934—36. 5/11.) HESSE.

Julius Schmidt, *Über die Einwirkung von Stickstoffsquioxid und Stickstoffperoxyd auf Stilben* (II. Mitteilung; vgl. S. 834). Bei der Einw. der nitrosen Gase aus  $As_2O_5 +$  Salpetersäure auf eine ätherische Stilbenlösung entsteht Stilbennitrosit,  $C_{14}H_{10}O_5N_2$ , das beim Kochen mit Eg. unter B. von *symm.* ( $\alpha$ -)Diphenyldinitroäthan,  $C_{14}H_{10}O_4N_2$ , zers. wird. Letztere Verb. schm. bei 235—236° unter Zers. und ist identisch mit dem *Stilbendinitrür*, das GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2438) durch Einwirkenlassen der aus calciniertem Bleinitrat entweichenden Gase auf in Bzl. gel. Stilben erhalten, aber irrtümlicherweise als erst um 300° schm. bezeichnet hat. — Neben der bei 235—236° schm., *wl.*  $\alpha$ -Dinitroverb. bildet sich bei der Einw. nitrosen Gase auf Stilben stets das bei 151—152° schm., *ll.*  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan. Diese beiden Modifikationen dürften zu einander im Verhältnis von Mesoweinsäure zu Traubensäure stehen und demnach den Formeln I. und II. entsprechen; durch



längeres Erhitzen über den F. geht die  $\beta$ -Verb. partiell in das  $\alpha$ -Isomere über; durch Reduzieren mit Zinkstaub + Eg. entsteht aus beiden Modifikationen das schon l. c. beschriebene  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylpiperazin (III). — Aus dem Einwirkungsprod. der

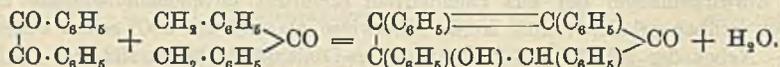


roten Gase aus  $As_2O_5 + HNO_3$  auf 30 g in 600 ccm Ä. gel. *Stilben*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ , wurden 18—20 g *Stilbennitrosit* und 12—15 g *symm.  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan* (II.) erhalten; daneben entstand wenig eines nach Benzaldehyd riechenden Öles, während die

*symm.  $\alpha$ -Dinitroverb.* nicht aufgefunden werden konnte. — Die Einw. des Gemisches von Stickstoffperoxyd und Sauerstoff, welches aus calciniertem Bleinitrat entsteht, ergab aus 30 g Stilben in 150 g Bzl. 12 g *symm.  $\alpha$ -* u. 10 g *symm.  $\beta$ -Diphenyldinitroäthan*.  $\beta$ -Verb.: Derbe Prismen aus Eg., die, nach dem Trocknen bei 120°, gegen 150—152° zu einer hellgelben Fl. schm., welche sich gegen 200° unter Gasentw. zers.; slt. in Bzl., Chlf.,  $CS_2$ , Aceton, Essigester; ll. in Ä., AA., Eg.; zll. in Lg.;

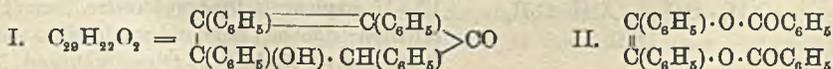
die Lsgg. zeigen auch nach dem Kochen keine  $\text{FeCl}_2$ -Rk.; durch Erwärmen mit Phenol + konz. Schwefelsäure entsteht eine braunrote, in W. mit hellweinstroter Farbe l. Fl., die nach dem Übersättigen mit Alkali intensiv blau bis rotviolett gefärbt erscheint; durch Erwärmen mit konz. Kalilauge entsteht eine intensiv gelbe Fl., die sich bei längerem Kochen unter B. von Benzaldehyd und Abscheidung einer Verb.  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}$  (Nadeln aus Eg., F. 212–214°) zers. — Die verhältnismäßige Unbeständigkeit der beiden Diphenyldinitrothane hängt mit der Thatsache zusammen, daß die beiden  $\text{NO}_2$ -Gruppen an verschiedenen, nicht tertiären C-Atomen haften; von den drei Isomeren  $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$  u.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$  ist nach V. MEYER u. KEPPLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1709. 2638) die erste höchst unbeständig, während die beiden anderen sogar unzersetzt destilliert werden können. — Zur Überführung des symm.  $\beta$ -Dinitrodiphenyläthans in  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -Tetraphenylpiperazin (III.) wurden 20 g Zinkstaub allmählich in eine sd. Lsg. von 5 g Nitrokörper in 100 ccm Eg. eingetragen, die Fl. filtriert, stark eingengt, mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt, neben der gesuchten Base, Ammoniak und geringe Mengen Stilben. (Ber. Dtsch. chem Ges. 34. 3536—43. 9/11. [16/10.] Techn. Hochschule. Stuttgart.) STELZNER.

George Gerald Henderson und Robert Henry Corstorphine, *Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon*. Wie JAPP gezeigt hat, kondensiert sich Benzil mit Aceton zu Acetonbenzil,  $\text{COC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CC}_6\text{H}_5(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , welches durch Überschufs von KOH in Anhydracetonbenzil übergeführt wird. Analog reagiert nun Benzil mit Dibenzylketon unter der Einw. von wss. KOH unter B. eines Tetraphenylcyclopentenolons nach der Gleichung:

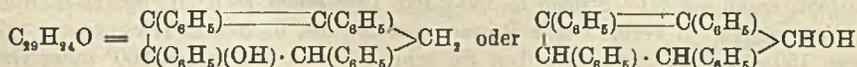


Zunächst bildet sich zweifellos ein Aldolkondensationsprod., dessen Isolierung jedoch nicht gelang.

Experimenteller Teil. *Tetraphenylcyclopentenolon* (I.) entsteht beim Erhitzen von 50 g Benzil, 50 g Dibenzylketon und 100 ccm 33%ig. wss. KOH; lange, farblose Prismen aus A., F. 208°, ll. in Bzl., zl. in A., wl. in Ä., unl. in Lg. Löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violetter Farbe, welche schnell rot wird. Aus der Lsg. wird es durch W. unverändert, nur mit purpurroter Färbung gefällt. *Oxim*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ , entsteht beim Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Na-Acetat in alkoh. Lsg. Platten, F. 167°, zl. in A. *Acetylderivat*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{O}_3$ , Prismen aus Bzl., F. 218°, ll. in Bzl., wl. in A. Tetraphenylcyclopentenolon reagiert nicht mit Phenylhydrazin, leicht dagegen mit p-Bromphenylhydrazin unter B. des *p-Bromphenylhydraxons*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{O} \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , farblose Prismen aus A., F. 168–169°, zl. in A. Einw. von Br auf das Cyclopentenolon führt zu einem *Monobromderivat*, Einw. von  $\text{PCl}_5$  oder alkoh.  $\text{HCl}$  zu einem *Monochlorderivat*. Beides sind farblose, krystallinische aber höchst unbeständige Verbb. Durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eg.-Lsg. wurde Benzoesäure und Isobenzil (II.) erhalten.

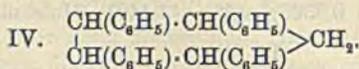
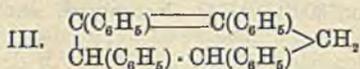


Bei der Reduktion des Tetraphenylcyclopentenolons mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht *Tetraphenylcyclopentenol*:



farblose Nadeln aus Bzl., F. 162°, wl. in A., ll. in Bzl. Die alkoh. Lsg. durch

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkal. gemacht, entfärbt KMnO<sub>4</sub>. *Acetylderivat*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, farblose Prismen aus Bzl. + A., F. 181—182°, sl. in Bzl., weniger l. in A. Bei Einw. von Br entsteht *Monobromtetraphenylcyklopentenol*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Br·OH, farblose Prismen, F. 215°, ll. in Bzl. Mit PCl<sub>5</sub> oder alkoh. HCl entsteht analog *Monochlortetraphenylcyklopentenol*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl, Prismen aus Bzl. + Lg. F. 181°, ll. in Bzl., zl. in A. Erhitzt man Tetraphenylcyklopentenol im geschlossenen Rohr mit HJ und rottem Phosphor, so wird es weiter reduziert unter B. eines Gemisches von 1,2,4,5-Tetraphenylcyklopenten (III.)

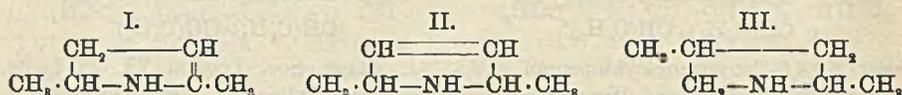


und 1,2,4,5-Tetraphenylcyklopentan (IV.). (J. Chem. Soc. London 79. 1256—64. November. Glasgow and West of Scotland. Technical College.) FAHRENHORST.

Julius Schmidt, *Über das 3-Nitro- und 3-Aminophenanthren (Studien in der Phenanthrenreihe; III. Mitteilung; Fortsetzung von S. 119)*. Das  $\gamma$ -Nitrophenanthren von G. A. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1156) gab bei der Reduktion eine Aminobase vom F. 87,5°, die sich als identisch mit der  $\beta$ -Modifikation des 3-Phenanthrylamins von WERNER und KUNZ (S. 887) erwies; entgegen den Beobachtungen der letztgenannten war die Base diazotierbar; da die Diazoverb. beim Verkohlen das 3-Phenanthrol ergab, welches PSCHORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1821; C. 1900. II. 271) aus dem Dimethylmorphol (3,4-Dimethoxyphenanthren) dargestellt u. seiner Konstitution nach aufgeklärt hat, so ist demnach das  $\gamma$ -Nitrophenanthren als 3-Nitroderivat erkannt. — *3-( $\gamma$ -)Nitrophenanthren*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Dunkelgelbe Blättchen oder Nadeln aus Eg., die sich häufig zu kugelförmigen Gebilden zusammenlagern; F. 170 bis 171°; schwerer l. als das isomere 9-Nitroderivat. — *3-Aminophenanthren*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>·NH<sub>2</sub>. Silberglänzende Blättchen; F. 87,5°; die Lsgg., besonders die alkoh., fluoreszieren violett; die grüne Lag. in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelb, schliesslich tief dunkel. — *Monobenzoylverb.*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>·NH·COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Verfilzte Nadeln aus A.; F. 213—214°; wl. in Ä. — *3-Phenanthrylurethan*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>·NH·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, aus der Base und Chlorkohlensäureester in Ä.; Blättchen aus verd. A.; F. 120—121°. — *Symmetrischer 3-Phenanthrylphenylharnstoff*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>·NH·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus der Base und Phenylisocyanat in Ä.; schm. noch nicht bei 300°; swl. — Zur Darstellung von *Phenanthren-3-diazoniumchlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>·N(:N)·Cl, verreibt man 2 g 3-Aminophenanthrenchlorhydrat mit 100 ccm k.  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure, trägt allmählich eine Lsg. von 0,7 g Na-Nitrit ein, filtriert von wenigen rotbraunen Flocken ab und schüttelt die intensiv gelbe Lsg. mit Ä. durch, wobei sich die Diazoniumverb. in gelben Blättchen abscheidet. Durch Erwärmen mit W. entstand das *3-Oxyphenanthren (3-Phenanthrol)*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>·OH, mit den von PSCHORR (l. c.) angegebenen Eigenschaften. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3531—35. 9/11. [16/10.] Techn. Hochschule Stuttgart.) STELZNER.

Ludwig Knorr und P. Rabe, *Über die Umwandlung der Pyrrole in Pyrrolone*. (Vergl. DRP. 116335; C. 1901. I. 71.) Die Reduktion des Pyrrols mit Zinkstaub und Essigsäure liefert nach CIAMICIAN und DENNSTÄDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 1831; 16. 1536) nur schlechte Ausbeuten an Pyrrolin; bei gewissen Homologen des Pyrrols scheint diese Methode ganz zu versagen, denn ZANETTI und CIMATTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1588; C. 97. II. 345) erhielten aus dem 2,5-Dimethylpyrrol an Stelle des erwarteten Dimethylpyrrolins eine Base C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N unbekannter Konstitution. — Die Vf. haben nun gefunden, dass die Rk. günstiger verläuft, wenn man die Essigsäure durch Mineralsäuren ersetzt; jedoch muss hierbei einer Verharzung der Pyrrole durch die SS. in geeigneter Weise vorgebeugt werden. — *Darstellung von 2,5-Dimethylpyrrolin* (I. oder II.): In ein mit überschüssigem Zinkstaub versetztes Gemisch gleicher Teile 2,5-Dimethylpyrrol (Kp. 169° [korr.]; vgl. KNORR, Ber. Dtsch. chem.

Ges. 18. 1565) und W. trägt man bei 30—40° unter gutem Umschütteln erst 20%ige, dann rauchende Salzsäure allmählich ein; sobald die saure Fl. die Fichtenspanrk. nicht mehr giebt, wird mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destilliert, die Base aus dem Destillat durch festes Kali abgeschieden und mit BaO getrocknet. Leicht bewegliche, wasserklare, stark basische Flüssigkeit von intensivem Amingeruch;  $Kp_{788}$ , 106° (nicht 190°, wie in citiertem Patent angegeben); mischt sich mit wenig W.; auf Zusatz von mehr W. tritt zunächst Trübung, dann wieder Lösung ein;  $D_4^0$ , 0,8369;  $n_D^{20}$  = 1,4401; Molekularrefraktion 30,61. — Als Nebenprod. entsteht



eine Base vom Kp. 230—260°. — Pt-Salz,  $(C_6H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Aus konz. salzsaurer Lsg. des 2,5-Dimethylpyrrolins erhalten; orange Prismen oder Rhomben; F. (unscharf) 198° unter Zers. — Au-Salz,  $C_6H_{11}N \cdot HAuCl_4$ . Sechseckige Prismen aus Salzsäure, sintert bei 68—69°, schm. bei 150° unter Aufschäumen. — Pikrat,  $C_6H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelbe Nadelchen aus Äther; F. 105°; sl. in W., A. — Pikrolonat (vgl. KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 914; C. 97. I. 1154),  $C_6H_{11}N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$ . Rotbraune prismatische Kryställchen; F. 130° unter Zers.; zwl. in W., A. — Bei der analogen Reduktion des 2,4-Dimethylpyrrols [ $Kp_{743}$ , 165° (F. i. D.); vgl. KNORR, LIEBIG's Ann. 236. 326] empfiehlt es sich, die Temperatur anfangs auf etwa 5° zu halten, sie aber später auf 30—40° ansteigen zu lassen. Das 2,4-Dimethylpyrrolin,  $C_6H_{11}N$ , ist ein durchdringend und charakteristisch riechendes Öl;  $Kp_{712}$ , 121° (F. i. D.);  $D_4^0$ , 0,8554;  $n_D^{20}$  = 1,4493; Molekularrefraktion 30,43. — Pt-Salz, gelbliche Nadelchen aus Salzsäure; F. 185°; zll. in W., A. — Das Au-Salz ist außerordentlich l. und zers. sich leicht unter Abscheidung von Metall. — Pikrat,  $C_6H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelbe, durchsichtige Prismen aus A. + wenig Lg.; F. 102 bis 104°. — Pikrolonat,  $C_6H_{11}N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$ . Dunkelgelbe Kryställchen aus Alkohol; F. 225°; wl. in W., A.; unl. in Ä., Lg. — Das Jodmethylat des 1,2,4-Trimethylpyrrolins bildet sich bei der Einw. von  $CH_3J$  auf eine methylalkoh., mit Na-Methylat versetzte Lsg. der Dimethylbase; äußerst zerfließliche Krystallmasse. — Pt-Salz des Chlorida,  $[C_6H_{10}N(CH_3)_2Cl]PtCl_4$ . Orange Nadeln aus W.; F. 251°. — Die Reduktion des 1,2,5-Trimethylpyrrols (KNORR, FRANZEN, LIEBIG's Ann. 236. 304) ergab ein bei 105—120° übergehendes Prod., dessen einzelne Fraktionen jedoch bei der Analyse und in den Eigenschaften der Salze keinen Unterschied erkennen ließen, so daß möglicherweise ein Gemisch isomerer Basen  $C_7H_{12}N$  vorliegt. — Die physikalischen Konstanten des äußerlich den Dimethylpyrrolinen sehr ähnlichen, doch luftempfindlicheren und in W. viel schwerer l. 1,2,5-Trimethylpyrrolins sind die folgenden:

	Fraktion 105—110°	Fraktion 110—115°	Fraktion 115—120°
$D_4^{20}$ . . . . .	0,8138	0,8131	0,8206
$n_D^{20}$ . . . . .	1,4334	1,4365	1,4422
Molekularrefraktion .	35,48	35,37	35,81

Eine schwefelsaure Lsg. der Base entfärbt  $KMnO_4$  sofort. — Pt-Salz, braune, unregelmäßige Platten aus A. + Ä.; F. ca. 150°; ll. in W., A. — Au-Salz,  $C_7H_{13}N \cdot HAuCl_4$ . Drei- und vierblättrige Rosetten; F. ca. 115° unter Zers.; ll. in A. — Pikrat,  $C_7H_{13}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelbe, glitzernde, oft rechtwinkelig umgrenzte Nadeln aus A.; F. 195—205° unter Zers. — Pikrolonat,  $C_7H_{13}N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$ . Gelbbraune, konzentrisch angeordnete Prismen aus A.; zers. sich bei 180—190°; ll. in W.; wl. in Ä. — Aus der äther. Lsg. der Base fällt  $CH_3J$  das Jodmethylat des

*1,2,5-Trimethylpyrrolins* in weissen, sehr hygroskopischen Prismen, die sich am Licht braun färben; F. ca. 272° unter Zers.; ll. in A.; ein aus A. durch Ä. gefälltes Prod. schm. erst bei ca. 310°. — Zur *Überführung des Pyrrols in Pyrrolin* läßt man 5 g eraterer Base in ein Gemisch von 20 g Zinkstaub u. 50 ccm 20%iger Salzsäure eintropfen und setzt dann allmählich 30–40 ccm rauchender Salzsäure hinzu. Bei einer Temperatur von 20–25° ist, wenn man das Gemisch stetig durchschüttelt, die Reduktion in 1½ Stdn. beendet. Das mit Dampf übergetriebene Destillat wird neutralisiert, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 50%ig. Kalilauge versetzt, das Ammoniak durch Erwärmen ausgetrieben, die Base dann abdestilliert, mit festem Ätzkali u. schliesslich mit BaO getrocknet. Leicht flüchtige, an der Luft rauchende Fl.;  $Kp_{748}$ . 90° (F. i. D.);  $D_{20}^{20}$ . 0,9097;  $n_D^{20}$  = 1,4664; Molekularrefraktion 21,02; sehr hygroskopisch. — Pt-Salz, F. 182° unter Zers. — Pikrolonat,  $C_{14}H_{15}O_6N_5$ . Gelbe, rhombische Platten aus A.; bräunt sich bei ca. 235°; schm. bei 260° unter Zers.; wl. in W., A.; unl. in Ä.

Nach dem Verf. von CIAMICIAN und MAGNAGHI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2079; vgl. auch CIAMICIAN und PICCININI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1789; C. 97. II. 478) wurden das *2,4-Dimethyl-* und das *1,2,5-Trimethylpyrrolin* mit HJ + P zu den entsprechenden Pyrrolidinen reduziert. — Als 3 g erstgenannter Base mit 15 g HJ der D. 1,7 + 5 g HJ der D. 1,9 + 1 g rotem Phosphor in einem mit CO, gefüllten Rohr 4 Stdn. auf 210–230° erhitzt wurden, entstand, neben *β-Methylpentan*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , eine bei 112–120° sd. Base, welche, mit Zinkstaub + HCl bei 100° weiter reduziert, annähernd reines *2,4-Dimethylpyrrolidin* (III.) ergab; wasserklare Fl.;  $Kp_{750}$ . 115–117° (F. i. D.);  $D_{20}^{20}$ . 0,8297;  $n_D^{20}$  = 1,4325; Molekularrefraktion 31,31. — Pt-Salz. Dunkelgelbe Nadelchen aus konz. salzsaurer Lsg.; F. (unscharf) 210°. — Pikrat,  $C_{12}H_{18}O_7N_4$ . Gelbe Nadelchen aus W. oder A.; F. 116–117°. — Pikrolonat,  $C_{18}H_{21}O_6N_5$ . Gelbe Nadelchen aus A.; F. 227°. — Bei der Reduktion des *1,2,5-Trimethylpyrrolins* (3 g) mit HJ der D. 1,7 (25 g) u. rotem P (2 g) durch 2stündiges Erhitzen auf 210° + 3stündiges Erhitzen auf 235–240° entstand, neben geringen Mengen *n-Hexan*,  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ , das *1,2,5-Trimethylpyrrolidin*,  $C_7H_{16}N$ , vom  $Kp_{741}$ . 113–117°. — Pt-Salz. Schmutzig gelbe Blättchen aus A. + Ä.; zers. sich bei 190–210°. — Au-Salz, zentrisch angeordnete, moosartige Blättchen aus Salzsäure; sintert bei ca. 165°, schm. bei ca. 178° unter Zers. — Pikrat,  $C_{18}H_{18}O_7N_4$ . Farnkrautartige Gebilde aus A.; F. ca. 163°; wl. in W. — Pikrolonat,  $C_{17}H_{20}O_6N_5$ . Nadeln aus konz. alkoh. Lsg.; F. ca. 193°; ll. in W. — Das *Jodmethylat des 1,2,5-Trimethylpyrrolidins*,  $C_7H_{15}N \cdot CH_3J$ , fällt aus der äth. Lsg. der Base auf Zusatz von  $CH_3J$  in weissen, bei 280° unter Zers. schm. Flocken aus; durch Lösen in A. u. Füllen mit Ä. erhöht sich der F. auf 310°; beim Verdunsten der alkoh. Lsg. in einer Ä.-Atmosphäre krystallisiert das Jodmethylat in kochsalzähnlichen Würfeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3491–3502. 9/11. [1/10.] Chem. Inst. d. Univ. Jena.)

STELZNER.

O. Hesse, *Über Hyoscin und Atroscin*. Da die Arbeit des Vf.'s über *Solaneenalkaloide* (LIEBIG's Ann. 309. 75; C. 99. II. 992) von GADAMER (LIEBIG's Ann. 310. 352; C. 1900. I. 868) angegriffen ist, und die Verwirrung in der Benennung des Alkaloids  $C_{17}H_{21}NO_4$  (nach LADENBURG u. HESSE Hyoscin, nach SCHMIDT Scopolamin) noch existiert, hat Vf. das *Hyoscin* und das isomere (inaktive) *Atroscin* von neuem untersucht. *Hyoscin* wurde 1882 von LADENBURG (LIEBIG's Ann. 206. 299) im amorphen Hyoscyamin entdeckt und durch das Goldsalz, das Jodhydrat und Bromhydrat charakterisiert; die ihm zugeschriebene Zusammensetzung  $C_{17}H_{23}O_3N$  hat sich später als unrichtig erwiesen. Das von MERCK in den Handel gebrachte Hyoscinbromhydrat,  $C_{17}H_{21}O_3N \cdot HBr + 3H_2O$ , enthält als Verunreinigung höchstens Spuren fremder Basen. Ein Grund, wegen dieser Spuren das chemisch reine Alkaloid in *Scopolamin* umzutauften (E. SCHMIDT, Arch. der Pharm. 232. 380) liegt nicht

vor, besonders da das käufliche Hyoscinjodhydrat rein ist. Die physiologische Wirkung des käuflichen Scopolamins ist nur dann eine etwas andere, wenn dieses Präparat erhebliche Quantitäten von Atroscin enthält. Hyoscin wurde später in verschiedenen Solaneen gefunden. Die Darst. erfolgt aus Scopolia atropoides dadurch, daß die saure Alkaloidlsg. mit Kalium- oder Natriumbicarbonatlsg. schwach alkal. gemacht und mit Chlf. extrahiert wird; dieses nimmt neben färbenden Substanzen nur Hyoscin auf, welches durch das Bromhydrat gereinigt wird. Bei der Darst. aus der an Hyoscin reichen Datura alba kann man direkt das Bromhydrat gewinnen. Hyoscin bildet einen farblosen Sirup, der in dünnen Schichten zu einem Firnis eintrocknet. F. ca. 50°. Reagiert stark alkal. und giebt neutrale Salze. Es ist bei 15° in 9,5 Tln. W. l., in der Hitze leichter l.; in Chlf., A., Ä., Aceton, Bzl. sl. Wird beim Stehen mit Kali- oder Natronlauge allmählich verändert, durch Ammoniak oder Alkalimonocarbonate gar nicht. Durch Salzsäure bei 100° erhält man neben Oscin Atropasäure und etwas Tropic, durch überschüssiges Barytw. bei 60° entsteht Tropasäure, beim Kochen aber oder bei Verwendung von Kali erhält man Atropasäure. Salze:  $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl + 2H_2O$ ; derbe, glasglänzende Krystalle aus h. W.; wasserfreies Krystallpulver aus Aceton, F. 197°. Goldsalz,  $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuCl_4$ ; kammförmige, gelbe Krystalle aus W., F. 198° unter Aufschäumen. (Die Bestimmung von E. SCHMIDT, F. 205°, ist nach den Beobachtungen des Vf.'s zu hoch.) Das Hydrobromid,  $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HBr$ , wird in sechs Formen erhalten: 1. Wasserfreies, krystallinisches Pulver aus absolutem A. oder Aceton. — 2. Mit  $\frac{1}{2}H_2O$ , hübsche Rhomboeder aus A. von 97%. — 3. Mit  $1H_2O$ , Rhomboeder aus A. von 93%. — 4. Mit  $2H_2O$ , Prismen aus A. von 60–80% oder aus sehr konz. wss. Lsg. Die Salze 2.—4. verlieren das W. nicht im Exsikkator oder bei 55°, sie schm. bei 90°. — 5. Mit  $3H_2O$ ; lange Krystallnadeln aus konz. wss. Lsg. Verliert das W. über Schwefelsäure langsam. — 6. Mit  $3H_2O$ ; große, rhombische Krystalle aus mäßig konz. wss. Lsg. Wird im Exsikkator rasch trübe und wasserfrei. —  $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HJ + \frac{1}{2}H_2O$ . Derbe, weiße Prismen aus W. oder A., F. 197°. In k. W. swl., in h. W. und h. A. ll. —  $(C_{17}H_{21}O_4N)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ . Mkr. kleine Nadeln aus W.; krystallisiert aus Aceton wasserfrei. In W. und A. ll., in Aceton wl., in Ä. unl. — Das salicylsaure Hyoscin ist ein unkrystallinischer Sirup. — Hyoscinbromhydrat zeigte  $[\alpha]_D = -25,7^\circ$  bis  $-25,9^\circ$ , die freie Base  $[\alpha]_D = -33,1^\circ$ . Beim Aufbewahren geht die Drehung etwas zurück. Die Präparate enthalten aber etwas Atroscin; wenn dieses durch Krystallisation aus der freien Base entfernt wird, liefert das sirupöse Hyoscin ein mit  $2H_2O$  krystallisierendes Bromhydrat. Wird dieses in W. gel., so bekommt man  $[\alpha]_D = -32,9^\circ$  (c = 8, t = 15°) (WENTZEL, Inaug.-Dissert. Berlin 1900, fand  $-32,3^\circ$  bis  $-32,9^\circ$ , auf wasserfreies Salz berechnet. Ein durch siedendes Aceton anhydriertes Präparat zeigte dagegen nur  $[\alpha]_D = -29,3^\circ$  (c = 4, t = 15°).

*Acetylhyoscin*,  $C_{19}H_{23}O_6N = C_{17}H_{20}(C_2H_3O)NO_4$ . B. Durch überschüssiges Essigsäureanhydrid bei 85°. Zäher Sirup, der erst bei 80° entwässert wird. In Ä., A., Chlf., Bzl. ll., in k. W. wl. Reagiert stark alkal. und giebt neutrale Salze. Sd. Barytwasser spaltet in Oscin, Atropasäure und Essigsäure. Bromhydrat; farbloser Firnis; in W. u. A. ll.;  $[\alpha]_D = -8,9^\circ$  (c = 7,16, t = 15°).  $C_{19}H_{23}O_6N \cdot HAuCl_4$ ; langgestreckte, gelbe Blättchen aus sd. Wasser, F. 148°. — *Hyoscinmethyljodid*,  $C_{18}H_{24}O_4NJ = C_{17}H_{21}O_4N \cdot CH_3J$ . B. Aus der Base und Methyljodid beim Stehen der Chlf.-Lsg.; krystallisiert aus W. in Würfeln, die  $\frac{1}{2}H_2O$  enthalten, F. 208°. In sd. W. u. h. A. ll., bei 15° löst sich 1 Tln. in 67 Tln. W. u. in 267 Tln. A. von 97%.  $[\alpha]_D = -13,8^\circ$  (c = 2, t = 15°). Chlorid,  $C_{18}H_{24}O_4N \cdot Cl + H_2O$ . B. Aus dem Jodid durch Chlorsilber in W. Große, farblose, glasglänzende Prismen. Schm. wasserfrei bei 189° unter Zers. In W. u. A. ll. — Platinsalz, amorph, bläsgelber Nd. — Goldsalz, hübsche, gelbe Blättchen; F. 143°. — Bromid,  $C_{18}H_{24}O_4N \cdot Br$ .

Prächtige, farblose, glasglänzende Krystalle aus W. Schm. wasserfrei bei 214°. Die freie Base läßt sich nicht unzers. herstellen; aus der durch Ag<sub>2</sub>O bereiteten, stark alkal. Lsg. werden die Salze nicht wieder zurückgewonnen.

*Hyoscinäthylverbindungen.* *Jodäthylat*, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>NJ = C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. Darst. Wie bei der Methylverb. Hübsche, farblose Blättchen aus Chlf. oder W., F. 186°. In A. ll., in h. W. zl. — C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>NCl + 2 H<sub>2</sub>O. Farblose, derbe Prismen. In W. zll. — C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N·AuCl<sub>4</sub>. Gelbes Krystallpulver, F. 100°. — C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N·Br. Prismatische Krystalle aus W. In h. W. und in A. zll. Enthält Krystallwasser.

*Atroscin.* Vf. hat dieses Alkaloid zuerst (LIEBIG's Ann. 271. 121), wenn auch nicht ganz rein, dargestellt, und es dann in in dem käuflichen sogen. Scopolaminbromhydrat nachgewiesen. Damit identisch ist das inaktive Scopolamin von E. SCHMIDT, das Hyoscin von BENDER und das krystallisierte Scopolamin von LUBOLDT. *Atroscin*, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>, krystallisiert gewöhnlich mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O u. zeigt dann den F. 36—37°. War die M. vor der Krystallisation stark entwässert, so bekommt man ein Monohydrat, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N + H<sub>2</sub>O, vom F. 56—57°. — Das entwässerte Alkaloid schm. bei 82—83°. Das Monohydrat geht an der Luft leicht in das Dihydrat über (vergl. dagegen GADAMER a. a. O.). Es ist bei 18° in 37 Tln. W. l. Optisch inaktiv. Liefert bei der Spaltung mit Kali oder Baryt Oscin u. Tropasäure oder Atropasäure. Salze: C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N·HCl (bei 100°); lange Nadeln; in W. ll. — C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N·HAuCl<sub>4</sub>; kammförmige, gelbe Krystalle; F. 201—202°; Zers. bei 204 bis 206°; in W. zwl. Platinsalz, in W. ll. — C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N·HBr + ½ H<sub>2</sub>O; rhombische Tafeln aus konz. wss. Lsg. — C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N·HBr + 3 H<sub>2</sub>O; rhombische, flächenreiche Krystalle aus verdünnterer wss. Lsg. — C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N·HBr; farbloses Krystallpulver aus sd. Aceton, F. 181°. In W. zll., in A. weniger ll. Die Hydrate verwittern an der Luft. — C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N·HJ + ½ H<sub>2</sub>O; derbe, prismatische Krystalle aus W., F. (wasserfrei) bei 192°. In h. W. und A. zll.

*Acetylatroscin*, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N = C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N(CO·CH<sub>3</sub>). B. Durch Essigsäureanhydrid bei 80—90°. Zähher, farbloser Sirup. In A., Ä., Chlf., Aceton u. h. W. ll. Reagiert alkal. Ist in verd. Salzsäure ll. — C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N·HAuCl<sub>4</sub>; gelber, krystallinischer Nd. aus der kalten salzsauren Lsg. der Base. Sintert bei 120°; F. gegen 140°. — (C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Blaufgelber, flockiger Nd.; F. gegen 165°; in k. W. wl.

*Atroscinmethylverbindungen.* *Atroscinmethyljodid*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>NJ + H<sub>2</sub>O = C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>J + H<sub>2</sub>O. B. In k. Chlf.-Lsg. durch Methyljodid. Glänzende, farblose Prismen aus W. Krystallisiert aus Chlf. wasserfrei in weissen Blättchen, F. 202°. In h. W. und A. ll., in Ä. unl. — Methylbromid, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N·Br + H<sub>2</sub>O. B. Aus dem Jodid durch Bromsilber. Prächtige, derbe, glasglänzende Prismen aus W., F. 207° (wasserfrei). — Methylchlorid, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N·Cl + H<sub>2</sub>O. Farblose, glänzende Prismen. In W. und A. zll. — Chloraurat, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N·AuCl<sub>4</sub>. Gelbes Krystallpulver, F. 146°. — Das durch Silberoxyd in wss. Lsg. gewonnene freie Methylhydroxyd zers. sich schnell.

*Atroscinäthylverbindungen.* *Atroscinäthyljodid*, C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N·J = C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. B. Aus der Base und Jodäthyl in Chlf. bei 80—90° im Rohr. Farblose, schöne Oktaeder aus W., F. 170°. Liefert in W. mit Chlorsilber ein Äthylchlorid, das nicht krystallisiert. — C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N·AuCl<sub>4</sub>; gelbes, krystallinisches Pulver, F. 124°. In W. wl.

Überführung von Hyoscin in Atroscin. Beim Erhitzen des entwässerten Hydrobromids über den F. (auf 192—197°) findet unter Bräunung eine langsame Inaktivierung (Umwandlung in Atroscin) statt. Das Alkaloid selber ist beim Aufbewahren im Dunkeln unveränderlich; im Licht wird es sehr langsam umgewandelt; ebenso verhält sich Hydrobromid von [α]<sub>D</sub> = -25,9°. Durch trockenes Silberoxyd wird die alkoh. Lsg. des Alkaloids nicht verändert, in wss. Lsg. findet bei tagelangem

Stehen nur eine partielle Umwandlung statt. Alkalibicarbonat, Kalk- und Barytw. sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw.; Baryt wirkt bei 60° spaltend. Alkalien in starkem Überschuß in alkoh. Lsg. bewirken Spaltung; in k. verd. wss. Lsg. erzeugen zwei Äquivalente Kali keine Veränderung. Dagegen erhält man durch Spuren von Alkalien in alkoh. Lsg. eine schnelle Inaktivierung. — Darst. von Atroscin: 10 g Hyoscinbromhydrat werden in 60 ccm A. gel. und mit 0,117 g NaOH in konz. wss. Lsg. versetzt, 10 Stdn. stehen gelassen; dann wird neutralisiert, der A. verjagt, der Rückstand mit Soda und Chlf. behandelt und das nach Verdampfen des Chlf. hinterbleibende Alkaloid in flachen Schalen, mit etwas W. bedeckt, krystallisieren gelassen. Ist die Temperatur gegen 25°, so muß ein fester Krystall eingimpft werden.

*Oscin (Scopolin)*,  $C_8H_{13}O_2N$ . B. Aus Hyoscin und Atroscin durch h. Barytw. oder Salzsäure. Hübsche, farblose Prismen, F. 106—107°. Sublimiert bei 90° Kp. 241—243°. Ist sehr hygroskopisch. Löst sich durch Säureanhydride acylieren, nicht durch die SS. selbst unter Zusatz von Salzsäure. Wird bei 140° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor nicht verändert. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Enthält ein Methyl am Stickstoff.

Die physiologische Wirkung des Hyoscins und Atroscins ist beruhigend, ohne schädliche Nebenrk., wie beim Atropin; auch die mydriatische Wirkung übertrifft die des Atropins um das mehrfache. Das Atroscin ist dem Hyoscin vorzuziehen. Käufliches „Scopolaminbromhydrat“ enthält beide Alkaloide in wechselndem Verhältnis; der F. schwankt daher zwischen 178 u. 190°. Das Atroscin ist wegen seiner Krystallisationsfähigkeit besonders auch bei der Herst. von Verreibungen (z. B. mit Ricinusöl) leichter zu handhaben. (J. pr. Chem. [2] 64. 353—86. 19/10. [Mitte Mai.] Feuerbach bei Stuttgart.)  
RASSOW.

H. Kiliani, *Verarbeitung von Digitalinum germanicum auf sämtliche zur Zeit verwertbare Bestandteile*. Nachstehendes Verf. hat sich zur gleichzeitigen Gewinnung von *Digitonin* u. *Digitalinum verum* aus dem *Digitalinum germanicum* bewährt. In einem Kolben von 5 l Inhalt löst man 250 g *Digitalinum germanicum* in 1 kg 95% ig. A. durch schwaches Erwärmen, fügt nach dem Erkalten allmählich unter Umschütteln 1 kg Ä. (D. 0,72) hinzu u. läßt die Mischung vor Verdunstung geschützt 24 Stunden stehen, worauf sich die Lsg. A vom Nd. B durch Abgießen trennen läßt. Man engt jetzt die Lsg. A bis zur Sirupkonsistenz (B. einer Haut) ein, spült den Rückstand mit der 1½ fachen Menge W. in eine Flasche von passender Größe, füllt diese bis zum Stopfen mit Ä. an, schwenkt kurze Zeit um und läßt einige Tage ruhig stehen. Der Ä., welcher harzige Verunreinigungen fortnimmt, wird so oft erneuert, bis er farblos bleibt. In der wss. Fl. hat sich das *Digitalinum verum* inzwischen als dicke Gallerte abgeschieden; man bringt sie auf eine Nutsche von relativ großer Oberfläche, läßt sie auf dieser gehörig abtropfen, wäscht sie sorgfältig mit jeweils kleinen Mengen W., dem 5% A. zugesetzt sind, aus, eine Arbeit, die mehrere Tage erfordert, saugt den Nd. zum Schluß zusammen u. trocknet ihn auf Thon. Das Filtrat vom rohen *Digitalinum verum* enthält das *Digitalein*.

Den Nd. B löst man rasch in 500 g 85% ig. A. unter Erwärmen, gießt die Lsg. in eine Schale und läßt sie dort unter Schutz vor Verdunstung 48 Stunden stehen. Man saugt das in reichlicher Menge auskrystallisierte *Digitonin* ab, wäscht es mit möglichst wenig 95% ig. A. u. breitet es auf Thontellern locker aus. Für etwaiges Umkrystallisieren des *Digitalinum verum* u. des *Digitonins* gelten die früher (Arch. der Pharm. 230. 252; 231. 460; C. 92. II. 48; 93. II. 327) gegebenen Vorschriften. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3561—62. 9/11. Freiburg i. Br. Med. Abteil. des Univ.-Lab.)  
DÜSTERBEHN.

H. Kiliani und B. Merk, *Über Digitogenin und Digitogensäure*. Die früher (Arch. d. Pharm. 230. 361; C. 92. II. 48) für die *Darst. des Digitogenins* gegebene

Vorschrift ist etwas abgeändert worden (vgl. Original). — Die Einw. von Zinkstaub und  $H_2SO_4$  auf eine Eg.-Lsg. des Digitogenins führte nicht zur Entfernung des O aus dem Digitogeninmolekül, wie die Vff. gehofft hatten. Es entstand eine aus h. Methylalkohol in farblosen Nadeln vom F. 197—198° krystallisierende *Verb.* von der (unter Vorbehalt gegebenen) Zus.  $C_{30}H_{50}O_7$ . — Auch für die *Darst. der Digitogensäure* wird von den Vff. eine verbesserte Vorschrift angegeben (vgl. Original). — Die Einw. von konz.  $HNO_3$  (D. 1,52) auf Digitogensäure führte zur B. von zwei gut krystallisierenden N-haltigen *Verbb.* *N-Säure I. aus Digitogensäure*,  $2C_{23}H_{28}N_2O_8 \cdot 3H_2O$  oder  $2C_{23}H_{30}N_2O_8 \cdot 3H_2O$ , beginnt bei 225° unter Gelbfärbung zu sintern und schm. bei ca. 242° unter Aufschäumen, zwl. in Chlf., Bzl. und k. A., leichter l. in Methylalkohol, Aceton, Ä. und Eg.  $C_{22}H_{26}N_2O_8Ba \cdot 8H_2O$  oder  $C_{22}H_{28}N_2O_8Ba \cdot 8H_2O$ , Krystalle, die sich beim Erhitzen unter Versprühen zers. *N-Säure II. aus Digitogensäure*,  $C_{44}H_{84}NO_{15} \cdot 4H_2O$ , lange, feine Nadeln, wird bei 220° gelb, bei 250° schwarz und schm. bei 261—263°, ll. in k. A., Methylalkohol, Aceton und Ä., weniger l. in HCl, swl. in W.  $C_{44}H_{60}NO_{15}Zn_2 \cdot 8$  oder  $9H_2O$ , Krystalle, in h. W. schwerer l., als in k. W. Der auffallend geringe N-Gehalt der N-Säure II. ist entweder auf eine Kondensation (Anhydridbildung) bei der B. der N-Säure II. zurückzuführen oder durch die Annahme zu erklären, daß das Molekulargewicht des Digitogenins und seiner Derivate noch größer ist, als die meisten Bestimmungen EDINGER's es vermuten lassen.

*Acetyldigitogensäure*,  $C_{30}H_{46}O_9 \cdot H_2O = C_{28}H_{43}O_8(COCH_3) \cdot H_2O$ , durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Digitogensäure bei Zimmertemperatur, feine, in Ä. und Aceton ll., in Bzl. weniger ll. Nadeln aus A. oder Bzl., die bei 162—165° erweichen. — Das bereits von BAZLEN (Arch. d. Pharm. 232. 334; C. 94. II. 758) dargestellte  $\alpha$ -*Digitogensäureoxim* besitzt die Zus.  $C_{28}H_{41}NO_8$ , das Mg-Salz die Zus.  $C_{28}H_{43}NO_8Mg \cdot 5H_2O$ . Bei einer zweiten Darst. konnte ein *stereoisomeres*  $\beta$ -*Oxim*, derbe Prismen vom F. 105°, isoliert werden. Da auch die aus der Digitogensäure durch CO-Abspaltung entstehende *Digitosäure* ein *Oxim*,  $C_{27}H_{45}NO_7$ , Blättchen, erweichen bei 234°, schm. bei 244°, bildet, so enthält die Digitogensäure zwei Ketongruppen, von denen aber nur eine direkt mit Hydroxylamin zu reagieren vermag. — Durch Einw. sd. verd.  $H_2SO_4$  auf in Eg. gel. Digitogensäure entstehen *Gitonsäure* (Ausbeute 30%) und  $\beta$ -*Digitogensäure*. *Gitonsäure*,  $C_{26}H_{44}O_8$  oder  $C_{26}H_{46}O_8$ , weiße Krystalle, erweichen bei 220° unter Rotfärbung u. schm. bei 227°.  $C_{26}H_{42}O_8Mg$  oder  $C_{26}H_{44}O_8Mg$ , Nadeln, zl. in W. Die  $\beta$ -*Digitogensäure* krystallisiert mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. W. und schm. in krystallwasserhaltigem Zustande entgegen den Angaben von WINDAUS bereits bei 95° scharf unter Aufschäumen. — Weitere Vers. haben ergeben, daß die Digitogensäure bereits beim Erhitzen in neutraler Lsg. unter B. von *Digitosäure* und  $\beta$ -*Digitogensäure* verändert wird. Mg-Salz der *Digitosäure*,  $C_{27}H_{43}O_7Mg$ , dichte Wäzchen. — Die  $\beta$ -*Digitogensäure* bleibt bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssiger, 10%ig. Kalilauge unverändert.

Durch Oxydation der Digitogensäure mittels  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. bei Zimmertemperatur unter sofortigem Zusatz von überschüssigem Permanganat läßt sich in bequemerer, aber nicht ausgiebigerer Weise als bisher *Digitosäure* gewinnen. — Durch Oxydation von Digitogensäure mittels Permanganat bei 100° in neutraler Lsg. wird die bereits früher (Arch. d. Pharm. 231. 453; C. 93. II. 327) von KILLANI beschriebene S.  $C_9H_{14}O_4$  (vermutlich  $C_{18}H_{28}O_8$ ) in einer Ausbeute von 5—10% erhalten.  $C_{18}H_{27}O_8K$ , dimorph, derbe Wäzchen +  $7H_2O$  aus W., lange Nadeln mit anderem Wassergehalt aus verd. A. Das neutrale K-Salz krystallisiert aus sirupöser Lsg. in aus langen Nadeln bestehenden Warzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3562—77. 9/11. Freiburg. i. Br. Med.-Abt. d. Univ.-Lab.)

DÜSTERBEHN.

H. Kiliani u. O. Mayer, *Über die Identität von Digitoflavon und Luteolin.*

Vf. erbrachten den Beweis für die Identität von Digitoflavon und Luteolin durch den Nachweis von Phloroglucin und Protokatechusäure in der Kalischmelze des Digitoflavons, durch die Überführung des letzteren in das Tetrabenzoylluteolin PERKIN's vom F. 200,5° (J. Chem. Soc. London 69. 206; C. 96. I. 813) nach der Methode von DENINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1322; C. 95. II. 94) und durch Färbeverss. Die Digitalisblätter enthalten demnach Luteolin, und der Name Digitoflavon erscheint jetzt überflüssig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3577—78. 9/11. Freiburg. i. Br. Med.-Abt. d. Univ.-Lab.)  
DÜSTERBEHN.

O. Loew, *Berichtigung*. In COHNHEIM's „*Chemie der Eiweißkörper*“ findet sich auf S. 136 die Bemerkung: „LOEW's *Trinitroalbumin* und *Hexanitroalbuminsulfonsäure* sind durch weitgehende Zerstörung des Eiweißes entstanden.“ Dies ist unzutreffend; verwendet man bei der Darst. jener Verbb., wie der Vf. (J. pr. Chem. [2] 5. 433) es gethan hat, eine von jeder Spur salpetriger S. befreite rauchende Salpetersäure, mischt unter guter Kühlung und gießt nach 10—15 Min. in viel k. W., so zeigt sich keine Entw. von Wärme oder Gas, die auf eine Zers. des Eiweißes deuten könnte; überdies ergab die Analyse des Nitrokörpers noch den gesamten Schwefelgehalt des Albumins. Erst bei längerer Einw. der Salpetersäure finden Oxydation, Abspaltung von Aminogruppen und Vermehrung peptonartiger Nebenprodd. statt. — v. FÜRTH, welcher neuerdings auf einem ähnlichen Wege das Casein nitrierte, erwähnt ebenfalls nichts, worauf COHNHEIM seine obige Angabe stützen könnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3560. 9/11. [22/10.] Tokio.)  
STELZNER.

## Mineralogische und geologische Chemie.

H. N. Stokes, *Über Pyrit und Markasit*. Vf. kommt auf Grund zahlreicher sorgfältig durchgeführter Verss. zu folgendem Ergebnis: Wird Pyrit oder Markasit mit einem Überschufs der Lsg. des Ferrisalzes bis zur vollständigen Reduktion des letzteren gekocht, so steht der oxydierte Schwefel zu dem zersetzten Mineral in einem ganz bestimmten und für jedes der beiden Minerale charakteristischen Verhältnis. Um zu diesem Resultat zu gelangen, muß: 1. das Sulfid vollkommen frei von Oxydationsprodd. sein, 2. der Sauerstoff während der ganzen Dauer des Experiments fern gehalten werden, 3. der Nd. von basischem Sulfat verhindert werden, 4. der Verlust durch Verdampfen ausgeglichen, also der gleiche Konzentrationsgrad beibehalten und 5. das Titrieren mit der größtmöglichen Genauigkeit ausgeführt werden. Unter diesen Bedingungen werden beim Pyrit etwa 60,4, beim Markasit etwa 18%, des gesamten Schwefels oxydiert. Diese Zahlen werden als die Oxydationskoeffizienten bezeichnet. Die Koeffizienten von Pyritmarkasitgemischen zeichnete Vf. auf Grund von Analysen bekannter künstlicher Mischungen in ein Koordinatensystem ein, so daß mit Hilfe der so entstandenen Kurve die quantitative Zus. etwaiger natürlicher Vorkommnisse ermittelt werden kann. Für die Existenz wahrer Paramorphosen von Pyrit nach Markasit oder umgekehrt liefs sich kein sicherer Beweis erbringen, ebenso dürfte die Annahme, daß viele natürliche Vorkommnisse innige Mischungen beider Mineralien sind, unbegründet sein, selbst wenn solche gut krystallisiert sind. Reguläre Krystalle sind echter Pyrit, rhombische echter Markasit. Mischungen oder Durchwachsungen lassen sich bis auf wenige Ausnahmen durch die Farbe nach dem Behandeln mit S. erkennen. Beigemischter Chalkopyrit kann leicht entdeckt werden, wenn das betreffende Stück  $\frac{1}{2}$  Minute Bromdämpfen u. dann H<sub>2</sub>S ausgesetzt wird, alsdann schwärzt sich der Chalkopyrit, während die Eisensulfide glänzend bleiben. Bezüglich weiterer Details, namentlich in bezug auf die angewendeten Methoden, muß auf das Original verwiesen werden. (Bulletin of the United States geological Survey Nr. 186. 50 SS. Sep. v. Vf.)  
ETZOLD.

J. H. van't Hoff, F. B. Kenrick und H. M. Dawson, *Die Bildung von Tachydril*. (Z. physik. Ch. 39. 27—63. 12/11. — C. 97. II. 212; 99. II. 401.) BODL.

G. Munteanu-Murgoci, *Über die Einschlüsse von Granat-Vesuvianfels in dem Serpentin des Paringu-Massivs*. Vf. findet in den Kontaktgesteinen des Serpentin ein dem Prehnit ähnliches Mineral, das er *Lotrit* nennt u. ein ebenfalls unbekanntes, dem Epidot oder Lotrit verwandtes Mineral, das teils wegen seiner Kleinheit, teils wegen seiner innigen Vermischung mit Diopsid und Chlorit nicht analysiert werden konnte. Zus. des Lotrits:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
39,44	28,33	Sp.	22,21	3,20	0,93	6,58.

Danach lautet die Formel  $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Der Serpentin wird von einem postcarbonischen (vielleicht postliasischen) Lherzolithgestein hergeleitet, das längs eine Verwerfung in die sich faltenden Grünschiefer eindrang, intrusive Lager bildete und durch Fumarolen- und Thermalquellentätigkeit serpentiniert wurde. In den Granatvesuvianfelsen wird nur dem Diallag primäre Natur zugeschrieben, der Kalkthongranat, Vesuvian, Klinochlor und Epidotkinozoisit gelten als Umwandlungsprodd. des Diallags und des vermuteten Olivins und Anorthitbytownit. Manchmal entsteht aus dem Diallag ein Diopsid (Fassait). (Bulet. Soc. de Sciante. Bucuresci 1900. 568—612. 764—831; Geol. Centralblatt 1. 643. Ref. MRAZEC.) ETZOLD.

A. Heim, *Gneisfältelung im alpinen Zentralmassiv, ein Beitrag zur Kenntnis der Stauungsmetamorphose*. Gneise aus der Schlucht von Dazio Grande im Tessiner Massiv zeigen nicht einförmige Zentralmassivschieferung, sondern Scharen von Falten und Fältchen oft quer zur zentralmassivischen Plattung, welche dadurch zur Stauschieferung (Ausweichungslivage) wird. Auf deren Fugen ordnen sich die gequetschten Mittelschenkel und Fältchenscharen an, sie stehen meist senkrecht oder doch recht steil gerichtet zur zusammenpressenden Kraft und liegen in der Richtung, nach welcher Ausweichen möglich ist. Auf den Schichtfugen entstehen dabei häufig Sekretionsminerale durch gleichzeitige Umlagerung, da der hohe Druck die Löslichkeit vermehrte (Calcit- u. Quarzadern im Bündnerschiefer, Hochgebirgskalk etc.): *Lösungsumlagerung* durch mechanische Stauung, unter Mitwirkung von Bergfeuchtigkeit. Reine mechanische Umformung (von Struktur u. Textur) und chemische Umlagerung entsprechen sich quantitativ nicht immer, das Verhältnis ist unabhängig vom Gestein, aber abhängig vom Ort. Texturmetamorphose mit wenig Ummineralisation gehört vorzüglich Regionen starker Bewegung des Gebirges an: Gestreckte Mittelschenkel etc., allfällige Ummineralisation erzeugt Minerale, welche die Beweglichkeit fördern (Sericit, Disthen, Glimmer, Chlorit, Talk, Graphit). Mineralische Metamorphose entstand „an Stellen im Gebirge mit weniger Bewegung, mehr stehendem Drucke“: tiefe Gewölbe oder Muldenkerne großer Faltenregionen; dabei entstehen die (bei gegebener Substanz) spezifisch schwersten Minerale (Saussurit, Zoisit, Granat, Rutil, Sillimanit, Disthen, Staurolith, Biotit, Sericit, Magnetit). Während der mechanisch wechselvollen Gebirgsbildung können außerdem diese zwei Typen lokal wechseln und sich repetieren. (Vierteljahrsschr. d. nat. Ges. Zürich 45. 205—26; Geol. Centralblatt 1. 649—50. Ref. WEHRLI.) ETZOLD.

Léon Ferrer, *Analyse der Schwefelwässer von Vernet-les-Bains*. ANGLADA und später BOUIS hatten in den erwähnten Quellen einen größeren Gehalt an Schwefelnatrium gefunden, als jetzt festgestellt wurde. Von den 8 Quellen enthält diejenige, welche den Namen „Eaux-Bonnes des Commandants“ führt, ein W. von 57° C. Temperatur; sein Gehalt an Na<sub>2</sub>S beträgt 0,014 g und an Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,0038 g im Liter. — Das W. aus der Quelle „Vaporarium“ besitzt eine Temperatur von 53° und enthält

0,0189 g  $\text{Na}_2\text{S}$  und 0,0032 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — Die „Elisa“-Quelle hat eine Temperatur von  $31^\circ \text{C}$ ., 0,0093 g  $\text{Na}_2\text{S}$  und 0,0028 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , die „Ursula“-Quelle eine Wärme von  $41^\circ$  mit 0,0156 g  $\text{Na}_2\text{S}$  und 0,0048 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , die „Comtesse“-Quelle von nur  $0,1^\circ$  eine Alkalität entsprechend 0,049 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,0023 g  $\text{Na}_2\text{S}$ . Die Temperatur des W. aus der Quelle „St. Sauveur“ betrug im ersten Fassungsassin  $47^\circ$  und nimmt bis zur Stelle seiner Verzäpfung auf  $28^\circ$  ab; das W. besaß eine Alkalität entsprechend 0,0588 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,0132 g  $\text{Na}_2\text{S}$ . Die „Park“-Quelle führt ein W. mit  $60,25^\circ$ , einer Alkalität entsprechend 0,0686 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit 0,0188 g  $\text{Na}_2\text{S}$  und 0,0041 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Das W. der Quelle „Providence“ endlich, mit  $38^\circ \text{C}$ ., erforderte zur Neutralisierung 0,0698 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und enthielt 0,0128 g  $\text{Na}_2\text{S}$  und 0,0056 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  im Liter. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 385—89. 1/11.) PROSKAUER.

### Analytische Chemie.

**Clemens, Zur Ehrlich'schen Dimethylamidobenzaldehydreaktion.** Nach EHRlich liefert das p-Dimethylamidobenzaldehyd schon mit n. Harn eine geringe, verschieden intensive Rotfärbung, die besonders beim Zusatz der 2%igen Lsg. des Reagens zu dem aufgekochten Harn deutlich auftritt. Der Farbstoff ist mit Chlf. zum Teil, mit Epi- und Dichlorhydrin gänzlich extrahierbar. Versetzt man den Harn vorher mit Formaldehyd, so bleibt die Färbung aus. Der Vf. hat auf EHRlich's Anregung das Verhalten der Harne von Kranken mannigfacher Art zu dem erwähnten Reagens geprüft und teilt die diesbezüglichen Ergebnisse mit.

Das p-Dimethylamidobenzaldehyd reagiert mit sehr verbreiteten Gruppen von chemischen Substanzen, auch solchen, die oft angewandten Medikamenten nahestehen, wie Phloroglucin, Phenylmethylpyrazolon; es liefert hierbei eine dunkelrote Färbung, mit Antipyrin u. a. eine rotgelbe, aber nie die intensive kirschrote, welche im Harn auftritt. Fest steht es, daß keine von den bekannten Substanzen des n. oder pathologischen Harns die Rk. giebt. — Normale wie pathologische Stühle lieferten eine deutliche, annähernd gleich starke blaurote Rk.; auch das Destillat derselben gab deutliche Rk. Bekannt ist, daß reines Indol die Rk. liefert. Nun ist aber die Ausschcheidung des Indols durch den Harn völlig klargestellt, ein Zusammenhang der Rk. mit der Indikanrk. ist nicht zu konstatieren, das Resultat anderer vom Vf. angestellter Verss. spricht auch dagegen: dieser Befund bringt also keinerlei Aufklärung über die hier in Frage kommende Substanz des Harns. Die Unterss. PRÖSCHER's (Ztschr. physiol. Ch. 31. 520; C. 1900. I. 753) haben zu dem Schlusse geführt, daß der resultierende Farbstoff ein Formylglucosamin oder das Acetylderivat des noch unbekanntes Pentosamins sein könne. Vom Vf. angestellte Prüfungen zeigten jedoch, daß weder reines Glucosamin, noch Fruktosamin u. Laktosamin die in Rede stehende Rk. mit Dimethylamidobenzaldehyd gaben. Dieser Befund stimmt mit der Beobachtung überein, daß Harne, welche die Rk. ergaben, keine verstärkte Reduktion zeigen, während die eben genannten Verbb. reduzierend wirken. (Deutsches Arch. f. klin. Med. 71. 168—74. 30/10. Freiburg i/B. Med. Klin.) PROSKAUER.

**H. Wefers Bettink, Reaktion auf Mannit.** Zum Nachweis von Mannit kann seine Oxydierbarkeit zu dem entsprechenden Aldehyd, d-Mannose, benutzt werden, welcher letzterer an seiner Reduktionsfähigkeit gegenüber FEHLING'scher Lsg. erkannt wird. Vor Ausführung der Rk. hat man sich davon zu überzeugen, ob nicht in dem zu untersuchenden Mannit Substanzen enthalten sind, die schon an sich FEHLING'sche Lsg. reduzieren, sowie davon, ob der Mannit frei von Rohrzucker ist; letzteres geschieht, indem man 0,05 g der Substanz in 3 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  l. u. einen Tropfen W. zufügt, Anwesenheit von Rohrzucker giebt sich durch allmählich eintretende Braun-

färbung zu erkennen. Der Nachweis von Mannit erfolgt folgendermaßen: Man löst 0,01 g in 1 ccm verd.  $H_2SO_4$ , fügt 3 Tropfen einer Lsg. von 1 Tl.  $K_2Cr_2O_7$  in 25 Tln. W. zu u. kocht 1 Min. Dann werden einige Tropfen NaOH zugesetzt bis zum Eintritt alkal. Rk. und mit 1 ccm FEHLING'scher Lsg. aufgeköcht, eine Abscheidung von Kupferoxydul zeigt die Anwesenheit des aus dem Mannit gebildeten Zuckers an. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 13. 321—22. November. Utrecht.) HENLE.

Hans Proelss, *Über den Nachweis von Cocain*. Vf. faßt das Gesamtergebnis seiner bisherigen Unterss. auf dem Gebiete des Alkaloidnachweises (S. 236 u. 504) dahin zusammen, daß das Verf. von STAS-OTTO, Extraktion mit weinsaurem A., zumal in Verbindung mit dem HILGER-KÜSTER'schen Gipsverfahren, zur Zeit immer noch das beste ist, sich Amylalkohol aber ganz gut durch andere Fl. ersetzen läßt, namentlich für Morphin nach dem Vorschlage KIPPENBERGER's durch alkoh. Chlf., wie überhaupt Chlf. die beste allgemeine Ausschüttelungsflüssigkeit ist.

Beste Ausschüttelungsflüssigkeiten für die einzelnen Alkaloide sind: Für *Colechin* alle sehr gut aus saurer Lsg., für *Digitalin*: Chlf., A. + Chlf. aus saurer Lsg., für *Pikrotoxin*: Ä. + Chlf., A. + Chlf., Bzl. aus saurer Lsg., für *Brucin*: Ä., Chlf., aus  $Na_2CO_3$ - oder  $NH_3$ -Lsg., für *Veratrin*: Chlf., Ä. + Chlf., A. + Chlf., Essigäther aus  $Na_2CO_3$ -Lsg., Ä., Bzl. aus  $NH_3$ -Lsg., für *Strychnin* und *Atropin*: Chlf., A. + Chlf., Bzl. aus  $Na_2CO_3$  und  $NH_3$ -Lsg., für *Codëin*: A. + Chlf., Bzl., Essigäther aus  $Na_2CO_3$  und  $NH_3$ -Lsg., für *Morphin*: Essigäther aus  $NH_3$ -Lsg., A. + Chlf. aus Kaliumdicarbonatlsg. Emulsionen lassen sich am besten mit Bzl., am schlechtesten mit Ä. und Essigäther ausschütteln. Die Alkaloide sind im allgemeinen viel widerstandsfähiger gegen Fäulnisprozesse, als bisher geglaubt wurde.

Cocain liefs sich aus Leichenstücken höchstens nach 14 Tagen noch nachweisen. In lebenden Körpern wird Cocain rasch in *Ecgonin* zersetzt. Es gelang Vf. nicht, für beide eine wirklich charakteristische Rk. zu finden. Von den zahlreich angestellten Rkk. sind folgende bemerkenswert. 1. Cocain und Ecgonin bleiben mit einigen Tropfen Schwefelsäure farblos. Giebt man einen Krystall Kaliumdichromat hinzu, so bleibt dieser anfangs unverändert, wird dann ganz rotbraun, beim Erwärmen bleibend schön dunkelgrün. Ecgonin wird schon in der Kälte grün. Die anderen Alkaloide geben teilweise schon mit Schwefelsäure eine andere Färbung, teils bleiben sie beim Erwärmen nicht grün. 2. Ecgonin mit Schwefelsäure + Jodsäure längere Zeit erwärmt, wird kirschrot, dann braun, abgedunstet bleibt braungelber Rückstand. Cocain bleibt farblos und giebt abgedunstet farblosen Rückstand. 3. Ecgonin + Chlorwasser abgedunstet, wird mit Schwefelsäure grün, Cocain farblos. 4. Ecgonin + Salpetersäure + Jodsäure bleibt k. farblos, wird erwärmt rot, dann braun vom Rande aus, abgedunstet bleibt braungelber Rückstand. Cocain bleibt immer farblos. 5. Cocain mit Salzsäure abgedampft + Kobaltnitratlsg. giebt keine Färbung, setzt man aber 1 Tropfen Schwefelsäure hinzu, so wird jeder Krystall, jede Stelle, wo auf dem Schälchen sich Cocain befindet, schön hellblau, welche Färbung mit der Lsg. des Cocains verschwindet, bei Ecgonin tritt diese Färbung nicht immer, höchstens schnell verschwindend, ein. Die anderen Alkaloide geben entweder schon mit Kobaltnitrat oder auf Zusatz von Schwefelsäure andere Färbungen.

Von den bisher vorgeschlagenen Rkk. fand Vf. nur die Reduktion mit Kalomel brauchbar. Die Angaben KUBORNE's jr., daß Cocain mit Salpetersäure abgedampft, mit alkoh. Kali violett werde, ebenso SCHELL's, daß auch Pilocarpin Kalomel reduziere und LENZ', daß Cocain, mit Ätzkali geschmolzen, eine grüngelbe bis bläulich-rosa Färbung gebe, konnte Vf. nicht bestätigen.

Ecgonin ist durch keine der bisher angewandten Ausschüttelungsflüssigkeiten, sei es aus saurer, ammoniakalischer oder alkal. Lsg. ausschüttelbar. Auch Verss. über Ecgonin aus eingetrocknetem Material, wie Seesand, Gips oder durch Fällung mit

Jodjodkalium oder Phosphormolybdänsäure und Zers. dieser Verbb. mit frisch gefälltem Silberoxyd, resp. Bariumoxyd zu gewinnen, fielen negativ aus, so daß Cocain aus Leichenteilen, sobald die Zers. in Ecgonin eingetreten ist, einstweilen nicht nachweisbar ist. (Apoth.-Ztg. 16. 779—81. und 788—89. 30/10. und 2/11. Würzburg.) Woy.

Paolo Fiora, *Zur Unterscheidung von Eisencitrat vom Eisenkaliumtartrat*. Zu wenigen Kubikzentimetern einer stark verd. Lsg. der zu prüfenden Salze fügt man zwei Tropfen einer  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (1 : 10). Bildet sich sogleich ein Nd., der beim Schütteln verschwindet, so handelt es sich um Eisencitrat, während beim Tartrat der Nd. sich hält und allmählich zunimmt. Läßt man einige Zeit im Dunkeln stehen, so bleibt die Lsg. des Citrats unverändert, während die des Tartrats allmählich eine schwächere Färbung annimmt, und der Nd. sich infolge des reduzierten Ag schwärzt. (Boll. Chim. Farm. 40. 696. Oktober. [September.] Turin.) ROTH.

Ernst Ziemke, *Über den Wert des alkalischen Hämatoporphyrins für den forensischen Blutnachweis*. Nach KRATTER gestaltet sich der Nachweis des Blutes, so daß man einige stecknadelkopfgroße Partikeln des blutverdächtigen Materials abkratzt, mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure zwischen zwei Objektträgern zerdrückt und die dünnen Stellen des Präparates spektroskopiert. Das Verf. gestaltet sich schwierig, wenn es nicht gelingt, von dem blutverdächtigen Material Partikeln abzuschaben, das Blut vielmehr seiner Unterlage fest anhaftet oder in dieselbe eingezogen ist, so daß beim Abkratzen immer größere Mengen der Unterlage mit entfernt werden müssen, wie dies bei Blutflecken in Zeug, auf Papier, auf Holz, in Erde, an Kellerwänden etc. vorkommen kann. Für diesen Fall wendet Vf. den Nachweis des Hämatoporphyrins in ammoniakalischer Lsg. an, fufsend auf die Beobachtung KRATTER's, daß beim Verdünnen des sauren Hämatoporphyrins mit W. der amorphe Farbstoff in roten Flocken ausfällt und in Alkalien gel. das 4-streifige Spektrum des alkal. Hämatoporphyrins erkennen läßt. Das blutverdächtige Material wird in möglichst zerkleinertem Zustand mit konz. Schwefelsäure — auf ein handgroßes Stück Bluteinwand nahm Vf. ca. 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — im Becherglas übergossen und bleibt etwa 24 Std. stehen. In dieser Zeit ist die Verkohlung sicher vollendet. Dann wird durch Glaswolle filtriert, das Filtrat in das Vielfache dest. W. geschüttet und mit starker Ammoniaklg. neutralisiert. Der braune, flockige Nd. wird mehrmals durch Dekantieren gewaschen, filtriert, an der Luft getrocknet, mit gleichen Tln. abs. A und starker Ammoniaklg. innig verrieben und filtriert. Das Filtrat stellt eine mehr oder weniger dunkelrote Fl. dar, welche vor dem Spalt des Spektroskops das charakteristische 4-streifige Spektrum des alk. Hämatoporphyrins zeigt, dessen Streifen im Violett bei stärkerer Konzentration in die abs. Verdunklung fällt und daher oft nicht wahrgenommen wird. Bei zu geringer Konzentration engt man das Filtrat durch Verdampfen ein oder spektroskopiert dickere Schichten, wozu kleine Glaskästchen von 1 cm Dicke und 4 cm Länge mit planparallelen Wandungen sich eignen. Bei genügend starker Konzentration läßt sich das Filtrat auch in die saure Modifikation überführen, wenn es tropfenweise unter Schütteln in konz. Schwefelsäure gegeben wird. Gewöhnlich aber ist das so erhaltene Spektrum viel undeutlicher, als das gut sichtbare des alk. Hämatoporphyrins. Letzteres ist auch dann noch erkennbar, wenn man das Spektrum des sauren Hämatoporphyrins nicht mehr erhält. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 22. 231—34. Berlin. Unterr.-Anst. f. Staatsarzneik.) PROSKAUER.

L. Lindet, *Über die Störbestimmung im Getreide*. Vf. hat früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 1163; C. 93. I. 268) ein Verf. angegeben, darauf beruhend, daß die zerstoßenen Getreidekörner mit Pepsinsalzsäure verdaut werden, worauf die

Stärke mit W. völlig ausgezogen und mit Formaldehyd oder  $\text{HgCl}_2$  gefällt und gewogen wird. Dieses Verf. konnte sich nicht einführen, weshalb Vf. die demselben noch anhaftenden Schwierigkeiten u. Fehlerquellen durch Angabe neuer Bedingungen zu entfernen sucht. 10 g zerkleinertes Getreide werden jetzt mit einer 1,5 ccm HCl und 2 g Pepsin in 100 g W. enthaltenden Lsg. 12–24 Stunden bei 40–50° unter bisweiligem Schütteln digeriert, dann durch einen seidenen Beutel koliert und die Stärke gut ausgepresst. Die Stärke läßt man völlig absetzen, wozu man am besten konische Gefäße verwendet. Die über der Stärke befindliche Fl. wird zuerst mittels feinen Hebers und das wiederholt erneuerte Waschwasser durch Dekantieren entfernt. Zwischen jeder Dekantation soll man 12–24 Stunden warten, bis sich die Stärkekörner wieder zu Boden gesetzt haben, und dazu eine geringe Menge Formalin verwenden. Die Verzuckerung der Stärke geschieht mittels 0,25–1%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 110° und einstündiger Digestion. Nach der Neutralisation mit Soda wird in der auf 250 ccm gebrachten Fl. die Glucose und das Dextrin mittels FEHLING'scher Lsg. und Polarisation bestimmt. Mit Hilfe dieser beiden Daten läßt sich alsdann der Stärkegehalt berechnen. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 397–400. 1/11.) PROSKAUER.

M. Siegfeld, *Über den Nachweis einer Erhitzung der Milch*. Vf. hat gefunden, daß das von RUBNER (Hygien. Rdsch. 5. 1021; C. 96. I. 273) angegebene Verf. wohl im allgemeinen brauchbar sei, daß jedoch, vorwiegend bei Milch von einzelnen Kühen, auch im Serum erhitzter Milch zuweilen starke Trübungen auftreten. Das Verf. von STORCH, welches darauf beruht, daß frische Milch  $\text{H}_2\text{O}_2$  zers., und der freiwerdende O bei Ggw. von Casein mit org. Stoffen z. B. p-Phenylendiamin Farberkk. erzeugt, wurde einer Nachprüfung unterworfen und zugleich der Einfluß von Formalin und Kaliumdichromat auf die Rk. geprüft. Während das erstere die Empfindlichkeit der Rk. sehr wenig beeinträchtigte, verhielt sich das letztere, weil es  $\text{H}_2\text{O}_2$  zers., störend. Von den geprüften Reagenzien verdient das p-Phenylendiamin den Vorzug. Einige Tropfen der 2%igen Lsg. genügen, um eine momentan eintretende, rasch sehr intensiv werdende Verfärbung in frischer Milch hervorzurufen. In der Empfindlichkeit steht Guajakholzinktur ihm nur wenig nach, wenn sie frisch hergestellt ist. Dieselbe hat jedoch den Nachteil, daß eine verhältnismäßig große Menge des Reagens angewendet werden muß, und daß die Rk. erst nach Ablauf von 2–3 Min. allmählich eintritt. Außerdem ist die Tinktur nicht immer in zuverlässig guter Beschaffenheit zu haben (Milch-Ztg. 30. 182; C. 1901. I. 861). Für die Praxis genügt die Rk. mit p-Phenylendiamin, da sie auch die Kontrolle gestattet, ob die Milch bis 80° erhitzt worden ist. Die Lsgg. des Reagens darf man nicht lange aufbewahren.

Die Ausführung der Prüfung ist sehr einfach. Ungefähr 10 ccm Milch (Abmessen nach dem Augenmaß genügt) werden mit 1–2 Tropfen der gewöhnlichen Wasserstoffsuperoxydlsg. für medizinische Zwecke durchgeschüttelt und mit 2–3 Tropfen der 2%igen Lsg. des Reagens versetzt. In nicht erhitzter Milch tritt momentan eine Graublaufärbung ein, die rasch stärker wird und nach etwa  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  Min. in ein tiefes Indigoblau übergegangen ist, während erhitzt gewesene Milch — bei Anwendung einer frischen Lsg. — rein weiß bleibt. Unter dem Einfluß der Luft und des Lichtes tritt auch in erhitzten Proben allmählich eine Blaufärbung ein, die freilich erst nach einigen Std. einigermaßen intensiv wird und daher mit der eigentlichen Rk. nicht verwechselt werden kann. Die Rk. ist sehr empfindlich, da selbst eine Mischung von 95% erhitzter und 5% roher Milch sich deutlich durch sie anzeigt. Die Zus. der Milch scheint die Rk. nicht zu beeinflussen, dagegen die bereits eingetretene Säuerung, ebenso wie der Überschuf von Alkalien. (Milch-Ztg. 30. 723–25. 16/11. Milchw. Inst. Hameln.) PROSKAUER.

G. Halphon, *Unterscheidung trocknender Öle und der Öle von Säugetieren*. Im

Anschluß an seine Mitteilung über die Unterschiede von trocknenden und von Seetieren abstammenden Ölen (S. 1097) berichtet Vf. über weitere Verss. Filtriert man die durch Brom aus Leinöl einerseits, andererseits aus Fischölen erhaltenen Ndd., entfernt das überschüssige Brom aus den letzteren durch Ä., trocknet sie zwischen Fließpapier und durch zweistündiges Liegenlassen an der Luft, extrahiert sie bei einer dem Kp. nahen Temperatur mit  $\text{CCl}_4$ , so sind die Lsgg. der aus Leinöl gebildeten Ndd. klar und trüben sich nach und nach beim Erkalten, um schließlich eine gelatinöse Abscheidung zu liefern, die mehr als den dritten Teil des Flüssigkeitsvolums ausmacht. Die Thrane geben dagegen nur eine opaleszierende Fl., deren Opaleszens beim Erkalten zwar zunimmt, in der sich aber nur Spuren von Ndd. bilden. Eine Reinigung der Bromfällung durch  $\text{CCl}_4$  und Ä. ist, um diese Erscheinungen zu erhalten, nicht erforderlich. Wie das Leinöl verhalten sich auch Hanf- u. Nufsöl gegenüber  $\text{CCl}_4$ , nur dauert es bei Hanföl etwas länger, ehe der gelatinöse Absatz völlig entstanden ist.

Es gelang auch, mittels dieser Rk. eine Beimischung von Ricinus-, Coton- und Olivenöl in trocknenden Ölen u. Thranen zu erkennen. Man verfährt dann folgendermaßen: 0,25—1 ccm des Öles werden mit dem vierfachen Volum Nitrobenzol, 28 Vol. Essigsäure und 1 Vol. Br zu einer gleichmäßigen Fl. agitiert, worauf man nach  $\frac{1}{2}$  Stunde filtriert, indem man das Filter bedeckt hält. Dann bringt man, auf das Filter 2—3 ccm Ä., läßt abtropfen, drückt den Nd. zwischen Fließpapier aus, trocknet ihn an der Luft und behandelt ihn dann mit 5—6 ccm  $\text{CCl}_4$ , indem man auf kleiner Flamme bis zum Kochen erhitzt, worauf man sofort filtriert. Das Filtrat wird siedend zwei- bis dreimal über den Nd. zurückgegossen, bis es klar abläuft. Wird es opaleszent, so verdampft man die Fl. auf dem Wasserbade im tarierten Porzellanschälchen und wägt den Rückstand. Hieraus berechnet man das Verhältnis des  $\text{CCl}_4$ , welches zur Bereitung einer Lsg. von 0,1 g Substanz in 2,5 ccm  $\text{CCl}_4$  erforderlich ist. In der Lösung dieser Konzentration zeigen sich dann die Erscheinungen, welche oben beschrieben sind. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 391—97. 1/11.) PROSKAUER.

C. A. Jungclaussen, *Eine neue Methode der Bestimmung der Jodzahl der Fette*. Vf. empfiehlt die Methode von HANUŠ (S. 1217) sehr warm. Bei Oleum Jecoris Aselli erhielt Vf. nach dieser Methode bei 0,1228 bis 0,1336 g angewandter Substanz die Jodzahlen nach  $\frac{1}{4}$  Stunde 141,5,  $\frac{1}{2}$  Stunde 146,2, 1 Stunde 151,4, 2 Stunden 152,14, 10 Stunden 153,74 und glaubt, daß die Jodaufnahme nach 4 Stunden beendet sein wird. Dies wäre den bisherigen Methoden gegenüber eine ganz erhebliche Zeitabkürzung. (Apoth.-Ztg. 16. 798. 6/11.) Woy.

Adolf Jolles, *Über die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn*. FOLIN u. SHAFFER haben in ihrer Arbeit (S. 507) über die Harnsäurebestimmung nach FOLIN gegen das vom Vf. (Ztschr. physiol. Ch. 29. 222; C. 1900. I. 1105) angegebene Verf. mehrere Einwände erhoben, vor allem den, daß bei Anwendung einer so verdünnten Bromlauge, wie sie JOLLES benutzt, der N des Harnstoffs, welcher aus der Harnsäure entstanden ist, nicht vollständig abgespalten werde. Vf. führt nun einige Analysen an, welche diesen Einwand nicht gerechtfertigt erscheinen lassen, und welche zeigen, daß sich bei Verwendung eines Schüttelapparates nach dem Verf. des Vf.'s bei reiner Harnsäure richtige Resultate erhalten lassen. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 542—46. 31/10. [15/8.] Wien. Chem.-mikrosk. Lab. von Dr. M. und AD. JOLLES.) BURIAN.