

Apparate.

H. Stoltzenberg, Drei neue Kühler. Der Kühler (Fig. 4) besteht aus einem äußeren Glasmantel, in den ein kühlender Einsatz gesenkt wird. Der Einsatz besteht aus einem Hohlzylinder, welcher so hergestellt wird, daß zwei Glasrohre oben und unten zusammengeschmolzen werden. Durch die Mitte des Hohlraumes führt ein weites Rohr, welches zur Wasserzufuhr dient und unten in den Hohlzylinder mündet. Am oberen Ende des Hohlzylinders führt ein Glasrohr das ausfließende W. ab. Ein so hergestellter Kühler zeigt vierfache Kühlung, wiegt, 36 cm lang, mit Wasserkühlung nur 200 g u. ist sehr handlich; man kann ihn auf kleine Kolben setzen, ohne diese zu zerdrücken; der Einsatzteil allein kann auch in den Hals des Kolbens lose eingehängt werden, deswegen ist der Kühler besonders für Schüttelrkk. brauchbar.

Ein zweiter Kühler, *Kolonnenkühler*, besteht ebenfalls aus Mantel und mit Stopfen oder Schliff darin befestigtem Einsatzteil. Der Einsatz besteht aus einem weiten Rohr, an das sich unten ein Glasrohr anschließt, welches in Spiralform das innere Rohr umschlingt. Zwischen den äußeren Spiralwindungen und dem Mantel besteht ein ganz geringer Zwischenraum. Bei Rückflußkühlung treten die heißen Dämpfe zwischen den Spiralwindungen empor, wo sie einer vierfachen Kühlung ausgesetzt sind; beim Zurückfließen sperren sie die Spiralen gegen die äußere Wand vollkommen ab, so daß der nachfolgende Dampf sämtlichen Windungen folgen muß. Der seitliche Vorstoß ist im Zwischenraum zwischen der letzten und vorletzten Spirale eingeschmolzen. Dieser Kühler ist besonders vorteilhaft bei Dampf- und Vakuumdest. zu benutzen, auch als Einhängenkühler im Kolbenhals.

Fig. 5 stellt denselben Kühler mit äußerem Wassermantel dar. Das W., das am Stutzen links oben austritt, läuft durch eine Glasverbindung in die Spirale des Einsatz-

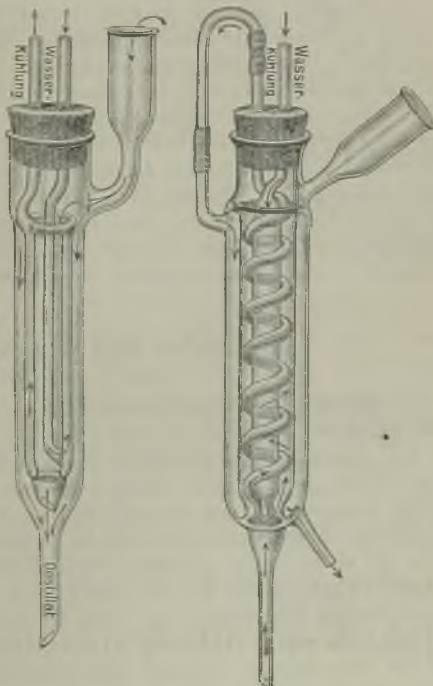


Fig. 4.

Fig. 5.

teiles. Der Kühler kann als Kolonne wirken, wenn man die Temp. der eingeleiteten Kühlt. konstant erhält. Dies hat der Vf. ermöglicht durch Konstruktion eines Druckrührers, der die Fl. in kontinuierlichem Strome aus einem Thermobad durch den Kühler drückt. Das h. W. läuft wieder in das Thermobad zurück. Um z. B. wss. Alkohol zu destillieren, leitet man Kühlwasser von etwa 80° durch den Kühler, die höher sd. wss. Teile fließen zurück, hochprozentiger A. tritt oben aus. Zur Fraktionierung anderer Fl. verwendet man entsprechend hochsd. Fl. zum Kühlen. Die drei Kühler (zwecks Auswechslung von gleicher Größe der Einsatzteile und Mäntel) sind zu beziehen von ROB. GOETZE, Leipzig, Härtelstr. 4. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 243—45. 15/5. Chem. Inst. d. Univ. Halle.) BLOCH.

L. Ubbelohde, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation*. Erwiderung an REIFF (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 977; C. 1908. I. 2123). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1454—55. 3/7. [27/5.]) BLOCH.

Einfache Wasserstrahlluftpumpe mit automatischem Ventilverschluß. Statt des Ventils ist eine angeschliffene Glasplatte verwendet. Zu beziehen von ROB. MUENCKE, Berlin NW, Luisenstr. 58. (Chem.-Ztg. **32**. 542. 3/6.) BLOCH.

F. Dolezalek, *Über Binantelektrometer für Zeiger- und Spiegelablesung*. Das neue Elektrometer fußt auf einem von CURIE angegebenen Prinzip. Es besteht aus einer in 2 isolierte Hälften geteilten Nadel aus dünnstem Aluminiumblech, die in einer „Binantenschachtel“ schwingt. Zur Verhütung eines seitlichen Anpendelns haben Nadel und Schachtel die Gestalt flacher, konzentrischer Kugelschalen. Das Instrument kann mit Spiegel- und Zeigerablesung hergestellt werden. Seine Vorteile gegen das ältere Quadrantelektrometer bestehen in der größeren Proportionalität zwischen den Ausschlägen und den Potentialen und in der Realisierung eines großen Meßbereiches. Durch einfache Variation der Ladespannung kann man Potentialmessungen im Bereiche von 5 Zehnerpotenzen ausführen. Das Instrument wird von BARTELS-Göttingen bezogen. (Ann. der Physik [4] **26** 312 bis 328. 9/6. [25/4.] Charlottenburg. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Thiesen, *Die Zustandsgleichung der Metalle*. Aus Rechnungen von GRÜNEISEN (cf. S. 140) werden Formeln für die Änderung der spezifischen Wärme und des Ausdehnungskoeffizienten der Metalle mit der Temperatur abgeleitet, die am Platin geprüft und richtig befunden werden. Die aus den Formeln berechnete Kompression des Pt ist etwa das Mittel der von verschiedenen Autoren beobachteten Werte. Schließlich wird eine vollständige Zustandsgleichung mit 4 Konstanten für einen festen, kristallisierten Körper abgeleitet. Eine solche Gleichung hat nach TAMMANN mit den für den fl. oder gasförmigen Zustand geltenden Gleichungen keinen Zusammenhang; auch für jeden verschiedenen kristallisierten Zustand gilt eine eigene Gleichung. Doch braucht das nach der Meinung des Vf. nicht der Fall zu sein. Die aus GRÜNEISENS Satz abgeleiteten, oben erwähnten Gleichungen haben nach der Ansicht des Vf. den Charakter eines Grenzgesetzes, das für den bei den tiefsten Temp. beständigen Zustand gilt, wie die Gasgesetze für die höchsten Temp. gelten. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 410—17. 15/6. [3/6.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Oddo und E. Scandola, *Über den Zustand der Stoffe in absoluter Schwefel-*

säure. Die Vff. haben schon im vergangenen Jahre Verss. mit absoluter Schwefelsäure als kryoskopischem Lösungsmittel unternommen u. die S. nach einem Verf. dargestellt, wie es jetzt von HANTZSCH (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 257; 62. 178; C. 1908. I. 1240. 2125) beschrieben wird. Sie mischten reine gewöhnliche H_2SO_4 mit SO_2 , bis eine wasserfreie Schwefelsäure entsteht, die ein wenig SO_2 (oder Pyroschwefelsäure) enthält. Dadurch wird der Gefrierpunkt, der bei $10,5^\circ$ liegen sollte, erniedrigt. Dann fügten sie tropfenweise W. zu, bis die Gefriertemp. wieder zu einem Maximum stieg, das der wasserfreien H_2SO_4 entspricht und sank, wenn weiter W. zugesetzt wird. — Die Vff. beschreiben ausführlich den für ihre Verss. benutzten einfachen, vom gewöhnlichen BECKMANNschen nicht sehr verschiedenen App., der die absolute Säure besonders von jedem Einfluß der Feuchtigkeit zu schützen bestimmt und befähigt ist. Hingewiesen sei auf die zur Differenzwägung bestimmte *Pipette*, auf ein besonders für diese Zwecke konstruiertes Differentialthermometer und auf eine *Pipette*, in welcher die wasserfreien Substanzen vom konstanten Siedepunkt gesammelt wurden, und aus welcher sie mittels eines Schliffrohres an einen Schliff des Destillierapp. angelegt werden können (konstruiert von G. ANELLI). — Die Gefrierkonstante der absoluten Schwefelsäure ergab sich mittels Phosphoroxchlorid und Sulfurylchlorid zu 68,07; mit dem PICKERINGschen Wert (LANDOLT-BÖRNSTEIN III. Aufl. 470) für die latente Schmelzwärme der H_2SO_4 (24,03) ergibt die VAN'T HOFFsche Formel 66,86. — Kryoskopische Messungen ergeben mit Wasser Molardepressionen, welche etwa $\frac{2}{3}$ des Molargewichts entsprechen, und zwar noch bei viel höheren als den von HANTZSCH verwendeten Konzentrationen (0,814%). — *Pyridin* und *Chinolin* (gereinigt u. trocken erhalten durch Behandlung mit wenig rauchender H_2SO_4 und darauffolgende Dest. des nicht von H_2SO_4 gebundenen Teiles); das Molargewicht der beiden Basen, auf saures Sulfat $C_5H_5N \cdot H_2SO_4$, resp. $C_9H_7N \cdot H_2SO_4$ berechnet, entspricht genau der Hälfte des berechneten Wertes.

Die Vff. lehnen die Schlüsse, die HANTZSCH aus seinen Ergebnissen gezogen hat, ab. Der für die sauren Sulfate angenommene Dissoziationsrückgang müßte auch bei der Salpetersäure eintreten, die ebenfalls ein Ion (H) mit dem Lösungsmittel gemein hat: HSO_4 , H, NO_3 , H, ebenso bei dem Additionsprod. mit Acetaldehyd. Nach HANTZSCH müßte bei Zunahme der Konzentration die Proportionalität zwischen dieser und dem Molargewicht verschwinden. Die Verss. der Vff. mit Wasser zeigen, daß diese Proportionalität nicht nur bei der doppelten als der von HANTZSCH angewendeten Konzentration besteht, sondern sogar bei einer solchen von 3,796%. Der Dissoziationsgrad des sauren Ammoniumsulfats entspricht nach HANTZSCH selbst ebenso genau, nach den Verss. der Vff. genauer, $\frac{1}{2}$ als $\frac{1}{3}$. Das Verhalten des Pyridins und Chinolins läßt die Hypothese über den Rückgang der *Ionisation des Lösungsmittels* und die *Hydroniumhypothese* grundlos erscheinen. Können sich in einigen Fällen (Dimethylpyron) diese Oxoniumderivate bilden, so ist die Möglichkeit bei anderen, Additionsprodd. anderer Art zu bilden, nicht ausgeschlossen (Wasser, Alkohol etc.). Das Problem der Schwefelsäure als Lösungsmittel ist in erster Linie im Hinblick auf ihre molekulare Konstitution selbst zu studieren. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 243—55. 17/3. 1908. [31/7.] 1907; Gaz. chim. ital. 38. I. 603—17. [22/1.] Inst. f. allem. Chemie d. Univ. Pavia.)

BLOCH.

O. Lehmann, *Künstliche Zellen mit flüssig-krySTALLINISCHEN WÄNDEN*. VIRCHOWS Myelinformen sind hohle, flüssige Krystalle, mit einer isotropen Fl. gefüllt. (Cf. S. 3.) QUINCKES Erklärung ihrer Doppelbrechung ist unzutreffend, da eine Fl. nicht durch Zug oder Druck dauernd doppelbrechend sein kann. Seine so häufig beobachteten fl. anorganischen Ndd. müssen fl. hohle Sphärokrystalle gewesen sein, so daß auch im Bereich der anorganischen Chemie eine Menge fl.-krystallinischer Substanzen

existieren. Für VAN'T HOFFS Theorie ist es gleichgültig, ob die halbdurchlässigen Membranen fl. oder fest sind. Ihre Halbdurchlässigkeit würde sich gut erklären, falls sie fl.-krystallinisch wären, da solche Krystalle nur wenig Stoffe in jedem Verhältnis lösen und durchlassen können. Beruht die B. von künstlichen Zellen und Vegetationen auf der Entstehung von fl.-krystallinischen Häuten, so wäre die Analogie mit wachsenden wirklichen Zellen sehr weitgehend, da auch bei wirklichen Zellen doppelbrechende Membranen und B. krystallinischer Schichten beim Wachsen häufig sind. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 406—9. 15/6. [27/5] Karlsruhe.)
W. A. ROTH-Greifswald.

I. Traube, Die osmotische Kraft. Je mehr ein Stoff die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels vermindert, umso geringer ist sein *Haftdruck*, d. h. der Druck, mit welchem die gel. Substanz in der Lsg. haftet. Je geringer der Haftdruck eines Stoffes ist, umso leichter wird derselbe aus der Lsg. entweichen, umso leichter wird derselbe von einer mit der Lsg. in Berührung befindlichen zweiten festen oder fl. Phase adsorbiert oder gelöst. Soweit physiologische Vorgänge in Betracht kommen, kann man sagen, daß die Richtung der Osmose bestimmt ist durch die Differenz der Oberflächenspannungen (oder Binnendrucke) der beiden durch die Membran getrennten wss. Fl. Für die Geschwindigkeit der Osmose ist nicht nur der Haftdruck der diosmierten Stoffe in den Lsgg., sondern auch der Haftdruck an oder in der Membran maßgebend. Bezüglich weiterer Einzelheiten cf. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 419—32. 6/6. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) ROMA.

W. Oechsner de Coninck, Einige Überlegungen über die Rolle der Ionisation bei gewissen chemischen Reaktionen. Die Umsetzungen zwischen löslichen und unlöslichen Salzen lassen sich durch physikalisch-chemische Gesetze erklären. Sind 100 Mol. KCl in einer bestimmten Menge H₂O gel., so sind 88 Mol. ionisiert; ist nun z. B. gleichzeitig BaCO₃ zugegen, so wird ein kleiner Teil des dissoziierten Cl mit letzterem in Rk. treten, um BaCl₂ zu bilden, und die entsprechende Menge CO₂ wird die gleichzeitig freigemachte Kalimenge sättigen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 305—6. 15/5. [7/3.*] Montpellier.) HENLE.

H. Buissou und Ch. Fabry, Über zwei verschiedene Formen des Eisenlichtbogens. Der Lichtbogen zwischen Eisenelektroden sieht bei genauer Betrachtung für gewöhnlich folgendermaßen aus: An den Enden der Elektroden befindet sich je ein glänzender, geschmolzener Eisentropfen, der die Funkenstrahlen aussendet. Von beiden Punkten gehen Flammen aus, die sich zum Lichtbogen vereinigen, und welche die den Linien des Bogenspektrums entsprechenden Strahlen aussenden. Doch ist die negative Flamme stets ausgeprägt glänzender, und die Linien von geringen Metallverunreinigungen der Eisenelektroden finden sich nur in der negativen Flamme. Behält man die Länge und die Spannung des Lichtbogens bei, verringert aber die Stromstärke, so erhält man plötzlich eine andere Form des Lichtbogens: die glänzende Stelle auf der positiven Elektrode und die entsprechende Flamme verschwinden, während an der negativen Elektrode alles ungeändert bleibt. Diese zweite Form des Lichtbogens ist nur bei geringen Stromstärken stabil; die Stromspannungskurve ist eine wesentlich andere als für die erste Form. — Ähnlich verhält sich ein Lichtbogen mit Eisen als positiver und Kohle oder Kupfer als negativer Elektrode. — Diese zwei Arten des Eisenlichtbogens entsprechen etwa den zwei verschiedenen Formen des Kohlenlichtbogens: der stillen und der singenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1143—45. 1/6.*) BRILL.

H. Rebenstorff, Anwendungen einer Ableitung aus dem Mariotteschen Gesetz. Bei Änderungen einer abgeschlossenen Gasmenge verhält sich die Volumenänderung

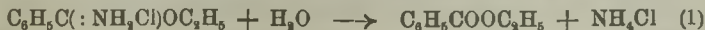
zum einen Volumen, wie die Druckänderung zum anderen Druck. Dieser Satz wird benutzt, um das Verhältnis des *Rauminhalts eines Gefäßes zu dem einer abgeschlossenen Röhre* (Dilatometer) zu finden. Mit Hilfe eines unten mit Mull geschlossenen, in cem und cm geteilten Meßrohres voll W. kann man das Volumen eines größeren Luftraumes erhalten. Indem man das Rohr mit verschlossener oberer Öffnung an den zu messenden Luftraum legt und nach dem Öffnen des Quetschhahnes die abfließenden cm u. cem W. abliest, erhält man die Volumen- u. Druckänderung und kann aus dem bekannten Barometerstand das Volumen berechnen. In ähnlicher Weise kann man mit einer unten mit Mull geschlossenen Flasche, die man in das W. läßt, die Wassertiefe bestimmen; man kann die D. fester Stoffe u. Temperaturänderungen bestimmen etc. (Chem.-Ztg. 32. 570. 13/6. Dresden.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Max Trautz, Chemiluminescenz. Da das Auge schwarze Strahlung erst erkennen kann, wenn der Körper mindestens 360° hat, ist jedes Licht, das ein kälterer Körper aussendet, keine reine Temperaturstrahlung. Solches Licht heißt *Luminescenz* und ist an Vorbelichtung oder das Auftreten elektrischer, mechanischer oder chemischer Veränderungen in den strahlenden Körpern gebunden. Bei der Chemiluminescenz kann die Gesamtstrahlung kleiner, größer oder ebenso groß sein wie die zu der Körpertemperatur gehörige schwarze Strahlung. Ist die Strahlung größer als die schwarze Strahlung, so genügt die Feststellung mit dem Auge ohne nähere Messung, falls die Temperatur unter 360° und die Strahlung gelbgrün ist, zwischen 360 und 525° , falls die Strahlung im Rot auftritt. Eine exakte und allgemein anwendbare Methode zum Nachweis von Luminescenz ist die Anwendung der Hohlraumstrahlung. Die meisten oberhalb 360° auftretenden *Luminescenz*phänomene sind noch zweifelhaft. Sehr viele chemische Rkk. verlaufen unter Lichterzeugung, namentlich wenn sie sich rasch abspielen. Ob Temperaturerhöhung die Luminescenz stärker erhöht, als der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, ist noch zweifelhaft. Rein physikalische Auflösung oder Ausscheidung erzeugt keine Luminescenz. In heterogenen Systemen tritt häufig Luminescenz ohne merkliche Temperaturerhöhung auf, während bei lumineszenten, homogenen Rkk. starke Erwärmung einzutreten pflegt. Eine Reihe von lumineszenten Rkk. wird zusammengestellt. Die Farbe des *Lichts* hängt im wesentlichen von den reagierenden Stoffen, nicht von den indifferenten Zusätzen, der Temperatur oder Reaktionsgeschwindigkeit ab. Die Luminescenzspektren sind im allgemeinen kontinuierlich. Die chemische Emission und Absorption scheinen einander proportional oder gleich zu sein. Es ist zu erwarten, daß Stoffe, die unter Chemiluminescenz reagieren können, bei Bestrahlung negative Elektronen aussenden. Eine quantitative Bearbeitung des ganzen Gebiets steht noch aus. (Chem.-Ztg. 32. 601—2. 24/6.)

W. A. ROTH-Greifswald.

William Mc Cracken, Studien über Katalyse. 5. Die Katalyse von Iminoäthern. Die Unters. bildet die Fortsetzung der Verss. von DERBY (Amer. Chem. Journ. 39. 437; C. 1908. I. 2077) und hat ebenfalls den Zweck, die Theorie der Katalyse von STIEGLITZ zu prüfen. Die Zers. der Iminoäther durch W. verläuft nach der Gleichung:

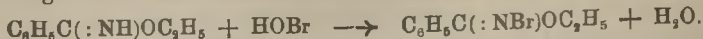


Ihre Geschwindigkeit steht in nahem Zusammenhang mit dem Betrage der hydrolytischen Spaltung des Äthers nach der Gleichung:



Die Hydrolysenkonstante wurde nach der Leitfähigkeitsmethode von BREDIG und WALKER bestimmt und der Reaktionsverlauf der Zers. nach Gleichung 1 auf

analytischem Wege verfolgt. Zur Analyse der Lsg. dienten 2 Methoden, nämlich die schon von DEBBY benutzte und die folgende: Der Iminoäther wird durch Brom in alkal. Lsg. in den Bromiminoäther verwandelt nach folgender Gleichung:



Dieser kann leicht durch irgend ein organisches Lösungsmittel ausgeschüttelt und dann durch Jodwasserstoff unter Jodausscheidung in den Iminoäther zurückverwandelt werden. Das ausgeschiedene Jod wird titriert. Es ergab sich entsprechend der Theorie, daß die Geschwindigkeit der Ätherzers. der Konzentration der positiven Ätherionen proportional ist und nach einer Gleichung der ersten Ordnung verläuft. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten: k bedeutet die Geschwindigkeitskonstante des positiven Ions, K die Hydrolysenkonstante des Iminoäthers:

Substanz:	$k \cdot 10^5$	$K \cdot 10^{-6}$
Äthyliminobenzoat	377	9,1
Isobutyliminobenzoat	350	10,4
Isoamyliminobenzoat	349	14,0
Äthylimino- <i>p</i> -toluylat	175	16,4
Äthylimino- <i>o</i> -toluylat	128	1,9
Äthylamino-2,6-nitrobenzoat	3200	0,8
Äthylimino-3-naphthoat	251	6,6

Meist nimmt die Geschwindigkeitskonstante ab, wenn die Hydrolysenkonstante zunimmt. Je schwächer also die Base ist, um so weniger stabil ist ihr positives Ion, u. um so größer ist dessen Tendenz, in das Ammoniumion überzugehen; doch gilt diese Beziehung wahrscheinlich nur für die Glieder ein und derselben Gruppe. (Amer. Chem. Journ. 39. 586—613. Kent Chemical Lab. University of Chicago.)

SACKUR.

Anorganische Chemie.

Otto Ruff und Hugo Graf, *Der Dampfdruck des Schwefels bei niederen Temperaturen.* Die Verschiedenheit der von GRUENER (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 145; C. 1907. II. 2021) und von den Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4199; C. 1907. II. 2022) gefundenen Werte ist in der Verschiedenheit der Apparatur und Einzelheiten der Arbeitsweise begründet. Neue Verss. der Vf. bei 50 und bei 0°, bei denen das mit S gesättigte, indifferente Gas (diesmal H) auf -185° in einer zweiten Vorlage abgekühlt wurde, ergaben folgende Werte: $49,7^\circ$ 0,00034 mm, 89° 0,0057 mm, $99,3^\circ$ 0,0089 mm, 104° 0,0115 mm, $110,8^\circ$ 0,0200 mm, $114,5^\circ$ 0,0285 mm, $123,8^\circ$ 0,0535 mm, $131,9^\circ$ 0,081 mm, 147° 0,192 mm, 157° 0,332 mm, 172° 0,629 mm, $189,5^\circ$ 1,38 mm, $211,3^\circ$ 3,14 mm. Die früher mitgeteilten Werte bis 100° sind um den jetzt für 0° ermittelten Betrag, d. h. 0,00013 mm, zu erhöhen. Die Annahme GRUENERS über die möglichen Schwefelverluste, sowie über den Dampfdruck bei $30-40^\circ$ ist nicht richtig, letzterer ist etwa 13 mal größer, als er angenommen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 209—12. 25/5. [13/4] Anorg. u. elektrochem. Lab. d. techn. Hochschule Danzig.)

BLOCH.

Arthur Colefax, *Über die Einwirkung von Kaliumsulfid auf Kaliumtetrathionat in wässriger Lösung.* Der Vf. prüfte, wie weit die Gleichung:



Gültigkeit hat. Bei der Darst. von Kaliumpentathionat nach DEBUS (Journ. Chem.

Soc. London 53. 278; C 88. 460. 657) war es möglich, zu unterscheiden sechseckige Prismen mit auf einer Seite aufgesetzten Pyramiden (Tetrathionat) von vierseitigen, sternförmigen Platten (Pentathionat). — Vorbereitende Verss. zeigten (Einzelheiten siehe Original): Kaliumsulfid und Kaliumtrithionat reagieren nicht in wss. Lsg. *Kaliumthiosulfat* und *Kaliumtrithionat* reagieren in beträchtlichem Maße unter B. von Sulfid und Tetrathionat und Spuren von Pentathionat. *Kaliumthiosulfat* und *Kaliumtetrathionat* reagieren in wss. Lsg. unter B. von Pentathionat, wobei das entstehende Sulfid sofort wieder in Thiosulfat umgewandelt wird. *Kaliumsulfid* nimmt aus *Kalumpentathionat* in wss. Lsg. rasch S heraus. Lsgg. von Kaliumtri- und -tetrathionat, die 1 g.-Mol.-Gew. per Liter enthalten, sind 24 Std. lang haltbar. Jod wirkt nicht unmittelbar auf $K_2S_3O_6$, $K_2S_4O_6$ u. $K_2S_5O_6$; $K_2S_4O_6$ u. K_2SO_3 behalten im Ggw. dieser 3 Salze ihren Jodtitrationwert bei, solange noch keine Rk. zwischen diesen Salzen in den wss. Lsgg. eingetreten ist.

Die Endschlüsse des Vfs. sind: Werden *Kaliumsulfid* und *Kaliumtetrathionat* in der gleichen wss. Lsg. aufgelöst, so erfolgt die Rk. mit der B. von *Kaliumthiosulfat* in Mengen, die äquivalent sind zu dem Sulfid, welches in Rk. getreten ist. Sind Sulfid und Tetrathionat ursprünglich in äquimolekularen Anteilen vorhanden, so ist die Verwandlung von Sulfid in Thiosulfat nicht vollständig. Die Verwandlung von Sulfid in Thiosulfat ist umkehrbar. Pentathionat wird nicht in beträchtlichen Mengen gebildet. Sind die Anteile von gelöstem Sulfid und Tetrathionat etwa $K_2SO_3 : \frac{1}{2}K_2S_4O_6$ oder $K_2SO_3 : 2K_2S_4O_6$, so wird Sulfid quantitativ in Thiosulfat umgewandelt, und im zweiten Falle wird, wenn Sulfid vollständig in Thiosulfat umgewandelt ist, in der Lsg. in beträchtlichen Mengen Pentathionat gefunden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 207. [4/11.* 1907]; Journ. Chem. Soc. London 93. 798 bis 811. April 1908. Christ Church Oxford.)

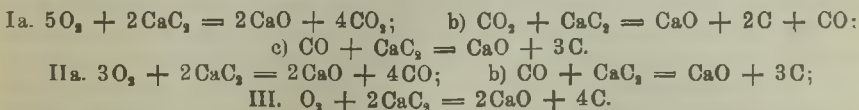
BLOCH.

Lavoro Amaduzzi, *Emissionsvermögen und Belichtung des kristallisierten Selen.*

Nach der MAXWELLSchen Theorie kann man eine einfache Bezeichnung zwischen dem Reflexionsvermögen, der elektrischen Leitfähigkeit und der Wellenlänge des auffallenden Lichtes ableiten. Für Metalle und Legierungen ist die Formel geprüft. Der Vf. prüft, ob die Änderung der Leitfähigkeit, die das metallische Se beim Belichten zeigt, von einer Änderung des Emissionsvermögens für lange Wellen begleitet ist. Ein LESLIEScher Würfel, der auf 75° gebracht wird, hat eine Seite aus metallischem Se, eine zweite aus hartem, eine dritte aus weichem Se (von RUHMER), eine ist geschwärzt, eine weitere ist hochpoliertes Messing. Während die geschwärzte Seite an der Thermosäule und dem Galvanometer einen deutlichen Ausschlag hervorruft, läßt sich absolut keine Wrkg. der Belichtung auf das Emissionsvermögen des Se feststellen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 590—93. 3/5.* Bologna. Phys. Inst. d. K. Univ.)

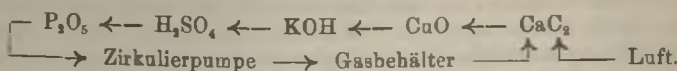
W. A. ROTH-Greifswald.

Franz Fischer und Oskar Ringe, *Die Darstellung von Argon aus Luft mit Calciumcarbid.* Vff. haben festgestellt, daß ein Gemisch von Calciumcarbid und CaCl, bei etwa 800° den N der Luft quantitativ absorbiert. Zur *Absorption des Sauerstoffs* verwendete man gleichfalls Carbid. Je nach dem vorhandenen Überschuß von O verläuft die Rk. an den verschiedenen Stellen der M. nach folgenden Gleichungen:



Als Gesamteffekt tritt B. von Kalk unter Kohleabscheidung auf. — Das glühende

Carbid genügt also zur Aufnahme aller in Betracht kommenden Stoffe mit Ausnahme von aus W.-Dampf gebildetem H. — Zur Beseitigung dieses Gases (eventuell auch von KW-stoffen und von CO) wird das aus dem Carbid abströmende Gasgemisch über glühendes CuO und dann, zwecks Absorption der Verbrennungsprodd., durch Gefäße mit festem KOH, konz. H₂SO₄ und P₂O₅ geleitet. Die gesamte Absorptionsanlage ist aus folgendem Schema ersichtlich:



Als Rk.-Gefäß für das Carbid diente bei den Vorverss. ein starkwandiges Eisenrohr, das in einem Verbrennungssofen lag, u. dessen Enden mit W. gekühlt wurden. Später gaben Vff. dem Carbidreaktionsgefäß die Form eines Zylinders für 7 kg Füllung; Einzelheiten s. Original. Das Gefäß wird mit einem staubfeinen Gemisch von Carbid + 10% CaCl₂ beschickt, in horizontaler Lage auf ein Bandeisengestell gelegt u. mit Chamottesteinen derartig umbaut, daß ein kleiner Ofen entsteht, den man zur Vermehrung des Zuges mit einem Schornstein versieht. Zum Heizen dienen 3 Zehnbrenner. Gefäß und Heizvorrichtung sind abgebildet.

Um das anfangs unreine Argon durch Behandeln mit CuO, KOH, H₂SO₄ und P₂O₅ und erneutes Durchleiten durch das Carbidgefäß zu reinigen, ist eine *Zirkulierungsvorrichtung* (Fig. 6) erforderlich, die das Eindringen atmosphärischer Luft sowohl in Ruhe als in Bewegung mit Sicherheit verhindert. In *B* bewegt sich das dem Pumpenkolben entsprechende Hg auf und nieder; die mit Hg beschickten Fläschchen *p* und *q* dienen als Ventile; *p* saugt an, wenn das Hg in *B* fällt, während durch *q* das aus *B* durch das steigende Hg verdrängte Gas entweicht. — Die Antriebsvorrichtung für den Quecksilberkolben besteht aus dem Gefäß *A* u. dem Schwimmer *S*, mit welchem ein eiserner Ventilkegel starr verbunden ist. Wenn das Hg in *A* unter *r* steht, so ruht der genannte Kegel luftdicht auf dem bei *k* eingekitteten eisernen Sitz. Wird nun eine unterhalb *k* angeschlossene, gut wirkende Saugpumpe in

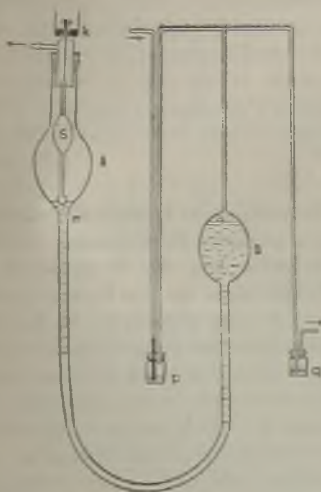


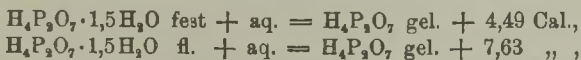
Fig. 6.

Betrieb gesetzt, so entsteht in *A* ein Unterdruck; das über *r* steigende Hg hebt jedoch das Ventil nicht, da der Auftrieb der kleinen, unteren Schwimmerkugel hierzu nicht genügt. Erst wenn das Hg *A* fast ganz erfüllt (u. *B* entleert ist), öffnet der Auftrieb der großen Schwimmerkugel *S* das Ventil; es dringt Luft ein, und das Hg sinkt in *A* (und steigt dementsprechend in *B*); aber nicht eher gestattet der Auftrieb der kleinen Schwimmerkugel das Schließen des Ventils, als bis das Hg bis *r* gefallen ist. Hierauf evakuiert die Pumpe *A*, und dasselbe Spiel wiederholt sich.

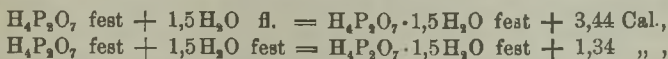
Man arbeitete so, daß sich das ca. 150 ccm fassende Gefäß *A* etwa 6 mal in der Min. füllte, also pro Min. ca. 1 l Gas befördert wurde. In einer Skizze geben Vff. die Gesamtanordnung der Apparatur. Der Betrieb des App. gestaltet sich in folgender Weise. Zuerst evakuiert man unter Erhitzen das Carbidgefäß mittels einer besonderen Leitung. Durch die Einw. des immer etwas wasserhaltigen CaCl₂,

auf das Carbid bilden sich nämlich Gase (C_2H_2 , bei höherer Temperatur H) und teerige Prodd., die sich auf diese Art entfernen lassen. Nach 2 Stdn. wird das Gefäß in den übrigen App. eingeschaltet und die ganze Anlage evakuiert. Alsdann läßt man Luft (die in einer Gasuhr gemessen wird), nachdem sie Flaschen mit Natronkalk und $CaCl_2$ passiert hat, in das glühende Carbidgefäß strömen, wo sofort lebhaft Absorption erfolgt. Die Luftzufuhr wird erst abgesperrt, wenn der App. mit Gas von annähernd Atmosphärendruck gefüllt ist; während dieser Phase strömen (in 2 Stdn. 20 Min.) 500 l Luft zu. Treibt man nun den Inhalt des App. mittels der Zirkulationspumpe durch Carbid, CuO u. die Absorptionsgefäße, so nimmt der Druck erst schnell, dann langsam ab. Das jetzt an Argon sehr reiche Gas wird dann durch eine Töplerpumpe (die später auch zum Evakuieren des Wägekölbcchens für die Analyse dient) in den Hauptgasbehälter gepumpt, wodurch wieder Raum für das Zuströmen frischer Luft geschaffen wird etc. In 4 Stufen strömen innerhalb 8 Stdn. 920 l und in fernerer 4 Stufen innerhalb 9 Stdn. noch 345 l Gas zu, im ganzen 1265 l; diese lieferten ca. 11 l Rohargon (Luft enthält 0,937 Vol.-% Edelgase). Zum Schluß ließ man diese 11 l noch einige Zeit durch den frisch beschickten App. kreisen. — Vff. geben eine eingehende Schilderung der Ausführung der Analyse des erhaltenen Rohargons; die Prüfung auf Reinheit geschieht am zweckmäßigsten durch Dichtebest., durch welche sich noch 0,1% N erkennen läßt. Diese sehr genaue Methode ergab als Mittel für die D. des Rohargons 19,94 ($O = 16$); reines, von den übrigen Edelgasen befreites Argon hat die D. 19,95. — Die Reinheit des erhaltenen Prod. wurde ferner mittels Durchföngung mit O_2 über KOH und durch die spektralanalytische Unters. erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2017—30. 27/6. [29/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

H. Giran, *Über die Hydrate der Phosphorsäuren*. Aus den EE. der Gemische von W. und den 3 Phosphorsäuren und den aus den gewonnenen Resultaten konstruierten Kurven ergaben sich bei der Orthophosphorsäure 2 Minima bei $+22,5^\circ$ und -81° , welche den eutektischen Gemischen $H_3PO_4 + 0,135H_2O$, bezw. $H_3PO_4 + 3,205H_2O$ entsprechen, u. ein Maximum bei $+29^\circ$, welches dem Hydrat $H_3PO_4 \cdot 0,5H_2O$ zukommt. Die Pyrophosphorsäure zeigt eine ähnliche Kurve, die 2 Minima bei $+23^\circ$ u. -75° , entsprechend den eutektischen Gemischen $H_4P_2O_7 + 1,25H_2O$ u. $H_4P_2O_7 + 6,87H_2O$, und ein Maximum bei $+26^\circ$, welches dem Hydrat $H_4P_2O_7 \cdot 1,5H_2O$ zukommt, aufweist. Dieses Hydrat zeigt die Lösungswärmen:



woraus unter Berücksichtigung der Lösungswärme der festen Pyrophosphorsäure folgt:



Bei einem Vergleich dieser Werte mit dem von JOLY für das Orthophosphorsäurehydrat gefundenen ergibt sich, daß das Pyrophosphorsäurehydrat weniger beständig als das Orthophosphorsäurehydrat ist. — Bei der Metaphosphorsäure ließ sich eine Best. der Hydrate u. eutektischen Punkte in der angegebenen Weise nicht durchführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1270—72. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

Besson und Rosset, *Über das ammoniakalische Arsenchlorür*. BESSON hat vor Jahren (C. r. d. l'Acad. des sciences 110. 1258; C. 90. II. 82) durch Einw. von trockenem NH_3 -Gas auf $AsCl_3$ eine Verb. $AsCl_3 \cdot 4NH_3$ erhalten, während HUGOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 54; C. 1904. II. 500) aus seinen Verss. mit fl.

NH₃ folgert, daß bei niedriger Temp. aus NH₃ u. AsCl₃ Arsenamid, As(NH₂)₃ und NH₄Cl entsteht. Vf. hat daher von neuem trockenes NH₃-Gas bei -20° auf AsCl₃ einwirken lassen u. wiederum einen hellgelben, festen Körper von der Zus. AsCl₃·4NH₃ erhalten. Diese Verb. sublimiert im Vakuum bei 200° vollständig; mehrere aufeinander folgende Sublimationen lieferten stets ein hornartiges, gelbliches Sublimat von der Zus. 2AsCl₃·7NH₃. — Läßt man auf die Verb. AsCl₃·4NH₃ fl. NH₃ einwirken, so tritt sofort Entfärbung der M. ein, die auch nach dem Verjagen des NH₃ anhält. Erschöpft man die Verb. AsCl₃·4NH₃ in geeigneter Weise durch fl. NH₃, so geht NH₄Cl in Lsg., und es hinterbleibt eine weiße, unl. M., deren Zus. annähernd dem Arsenimid entspricht. Das fl. NH₃ wirkt also nicht einfach als Lösungsmittel, sondern tritt selbst in Rk.

AsCl₃ kann ebenfalls auf AsCl₃·4NH₃ reagieren; erschöpft man das Reaktionsprod. im Vakuum bei 100° mit fl. NH₃, so erhält man NH₄Cl u. nach Entfernung des überschüssigen AsCl₃ eine kolophoniumartige M. von der Zus. As₄H₄N₄Cl₅, in der ohne Zweifel ein Gemisch vorliegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1266—67. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

Alfred Stock und Walter Holle, Über die Darstellung des Borstickstoffs und des Calciumborids. Reiner Borstickstoff wurde zuerst von STOCK u. BLIX durch Erwärmen des aus Borsulfidsulphhydrat und NH₃ gewonnenen Borimids dargestellt. Bequemer ist folgendes Verf. Das verhältnismäßig leicht rein erhaltliche Borbromid (Kp. 90°) reagiert nach JOANNIS mit NH₃ unter B. von Ammoniumbromid u. Boramid gemischt mit Borimid: $BBr_3 + 6NH_3 = B(NH_2)_3 + 3NH_4Br$. Beim Erhitzen verwandelt sich das Borimid in Borstickstoff, während das Ammoniumbromid sich verflüchtigt. Für die Bereitung reinen Borstickstoffs ist ein hoher Reinheitsgrad der Ausgangsmaterialien Bedingung. Das NH₃ wurde hergestellt aus Salmiak und Kalk, dann verflüssigt und mit Na getrocknet. Borbromid bereitete man aus Brom und Bor, welch letzteres nach MOISSAN aus Bortrioxyd und Mg erhalten wurde. Nach wiederholter Dest. entfernte man aus dem BBr₃ die letzten Reste Br durch Schütteln mit Hg.

Läßt man gasförmiges NH₃ unter Kühlung auf überschüssiges BBr₃ einwirken (JOANNIS), so ist eine vollständige Rk. kaum zu erreichen. Nach vielen vergeblichen Verss. trafen Vf. die Anordnung so, daß das Borbromid in einen Überschuß fl. Ammoniaks tropft. Da hierbei das Zufußrohr sich stets verstopfte, wenn das BBr₃ mit NH₃-Dämpfen in Berührung kam, so erhielt der App. eine Form, die die durch Skizze erläutert ist. Bei dieser Anordnung ist dafür gesorgt, daß die Zufußkapillare in einer Atmosphäre von trockenem H mündet, und daß sie gegebenenfalls durch Hineinstoßen eines Glasfadens gereinigt werden kann. Das gut gekühlte Reaktionsgefäß wird durch 25 cem fl. NH₃ zu etwa $\frac{1}{6}$ gefüllt; tropfen hierzu (unter Zischen) 12 g BBr₃, so fällt das Boramid als Nd. aus. Schließlich läßt man das NH₃ abdunsten und erhitzt die hinterbleibende weiße M. in einem Porzellanrohr im NH₃-Strom auf 750°, wobei NH₄Br fortsublimiert u. Borstickstoff von großer Reinheit in theoretischer Ausbeute zurückbleibt. — Zur Analyse schließt man im Rohr mit HCl auf und titriert die Borsäure mit Barytlsg. unter Zusatz von Mannit; das mit NaOH abdestillierte NH₃ wird gleichfalls titriert. Die N-Best. geschieht durch Verbrennen mit Bleichromat. Borstickstoff löst sich bei tagelangem Kochen mit Wasser vollständig auf (P₃N₅ wird dabei kaum angegriffen). — Ersetzt man bei der Gewinnung des Bors aus Bortrioxyd und Mg letzteres durch Calcium, so liefert die bei dunkler Rotglut erfolgende Rk. kein Bor, sondern fast reines Calciumborid, CaB₆. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2095—99. 27/6. [12/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

O. Mügge, *Zur Tschermakschen Methode der Darstellung der Kieselsäuren*. Vf. sagt, daß seine Einwürfe gegen TSCHERMAKS Methode der Kieselsäurendarst. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 129; C. 1908. I. 1367) auf Grund von sehr wohl mit denen TSCHERMAKS vergleichbaren Verss. angestellt worden wären, was letzterer (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 225; C. 1908. I. 1919) bezweifelt hatte. Daß die von TSCHERMAK und seinen Schülern erhaltenen SS. wirklich die in den Mineralien enthaltenen sind, muß namentlich deshalb als unsicher gelten, weil dieselben erst bei verhältnismäßig hohen Temp. entstehen. Z. B. sollte man erwarten, daß beim *Albit* zunächst $H_4Si_6O_{13}$ entstünde, TSCHERMAK aber gibt $H_2Si_2O_7$ an und erhielt dasselbe bei 73–76°. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 325–26. 1/6.) Göttingen.) ETZOLD.

Harold Hartley, Bernhard Mout Jones und George Adrian Hutchinson, *Über die spontane Krystallisation von Natriumsulfatlösungen*. (Vgl. DE COPPET, Ann. Chim. et Phys. [8] 10. 457; C. 1907. I. 1236; MIERS, ISAAC, Journ. Chem. Soc. London 89. 413; Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 322; C. 1906. I. 1075; 1907. II. 811; HARTLEY, THOMAS, Journ. Chem. Soc. London 89. 1016; C. 1906. II. 954.) Die Vf. studierten einen weiteren Konzentrationsbereich als DE COPPET, um die Verschiedenheiten zwischen den früheren Beobachtungen aufzuklären. Sie konnten zeigen, daß übersättigte Lsgg. von *Natriumsulfat*, die von krystallinischen Kernen befreit waren, bei bestimmten Temp. krystallisieren, wenn sie mechanischer Reibung unterworfen wurden. Sie haben die Übersättigungskurven aufgenommen, welche die Bedingungen zeigen, unter denen Eis, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ u. Na_2SO_4 spontan aus Natriumsulfatlsgg. gebildet wurden. Die höchste Temp., bei welcher sie die B. von *Eiskrystallen* in reinem W. beobachteten, war $-0,5^\circ$. Die Übersättigungskurve für Eis beim Abkühlen von verd. Lsgg. von Na_2SO_4 läuft nahezu parallel der Gefrierpunktskurve, schneidet die Übersättigungskurve für $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ bei etwa -6° u. läßt einen „hypertektischen“ Punkt entstehen. Bei $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ läuft die Übersättigungskurve nahezu parallel der Löslichkeitskurve und schneidet die Eiskurve bei etwa -6° ; eine 25,4 Tle. wasserfreies Salz auf 100 Tle. W. enthaltende Lsg. krystallisierte einmal als $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ bei $-5,9^\circ$, das andere Mal als Eis bei $-6,2^\circ$. Über $32,5^\circ$ ist wasserfreies Natriumsulfat die stabilste Form des Na_2SO_4 ; die Übersättigungskurve nähert sich mit dem Ansteigen der Temp. der Löslichkeitskurve. Lsgg. von verschiedener Konzentration krystallisierten bei bestimmten Temp., wenn sie erwärmt u. konstant geschüttelt wurden. Aus nicht konstant geschüttelten Lsgg. krystallisierte eine instabile Varietät des Salzes, anscheinend orthorhombische Nadeln, welche in Berührung mit der Lsg. sich in die rhombischen Oktaeder der stabilen Form verwandelten. Die spontane Krystallisation von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ist im Vergleich zu der des $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ selten u. zeigt keine bestimmte Beziehung zur Temp. und Konzentration der Lsg.

Die Lsg., die 43,13 Tle. Na_2SO_4 auf 100 Tle. W. enthält, ist ungesättigt bei jeder Temp. zwischen $30,6$ und $81,8^\circ$, beim Erhitzen bis $97,8^\circ$ und Schütteln setzt sie Krystalle des wasserfreien Salzes, beim Abkühlen auf $8,9^\circ$ solche des Heptahydrates ab. Die Lsgg. zeigen einen schroffen Wechsel, was ihre Neigung zur Krystallisation anbetrifft. Dies Verhalten ist unvereinbar mit DE COPPETS Schlüssen. Eine Lsg., die 43,6 g Na_2SO_4 in 100 g W. enthält, krystallisierte nach DE COPPET selten spontan bei $13,4^\circ$, nach den Verss. der Vf. krystallisierte sie immer bei $9,5^\circ$, die Lsg. war mit $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ gesättigt bei $19,3^\circ$. Lsgg. mit 37,7 g Na_2SO_4 in 100 g W. krystallisierten nach DE COPPET einmal spontan bei $12,1^\circ$, nach den Verss. der Vf. immer bei etwa $6,5^\circ$. — Die Vf. suchen ihre Ansichten mit denen DE COPPETS in Übereinstimmung zu bringen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 70. [30/3.*]; Journ.

Z. Weyberg, *Über das Alumosilicat $K_2Al_2Si_2O_8$* . Vf. suchte die Arbeiten von GORGEU (Ann. Chim. et Phys. [6] 10. 145), MOROZEWICZ (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 18. 1. 105; C. 99. 54. 446) und VERNADSKY (Ztschr. f. Krystallogr. 34. 37; C. 1901. I. 349) über die Gruppe $RR_2^mSiO_6$ weiterzuführen. Die von GORGEU angegebene Methode stellte sich als ungeeignet heraus, ebenso waren synthetische Verss. ohne Erfolg, dagegen wurde $K_2Al_2Si_2O_8$ in stabiler Form und guten Krystallen durch Schmelzen von Kaolin mit einem in seiner Schmelztemp. sich zersetzenden und dabei alkal. Oxyd ausscheidenden Salz (Kaliumchromat) erhalten. Bei nicht genügender Hitze entstand $K_2Al_2Si_2O_8$. Verwendet wurden 3 g Kaolin auf 50 g K_2CrO_4 oder 5 g Kaolin auf 30 g K_2CrO_4 , die Erhitzung dauerte 10—12 Stunden. Die erhaltene M. haftet fest am Tiegel und läßt sich nicht vollständig von dem entstandenen Cr_2O_3 reinigen (ca. 78 $K_2Al_2Si_2O_8$ auf ca. 22 Cr_2O_3). Das Alumosilicat bildet schöne, farblose, durchsichtige Oktaeder von der Zus. 24,26 SiO_2 , 38,46 Al_2O_3 , 35,10 K_2O , 1,97 CaO und Spur MgO (CaO und MgO sind Verunreinigungen vom Kaliumchromat). Es ist vollständig frisch, zieht weder CO_2 , noch H_2O an und dürfte sich, da die Cr_2O_3 -Beimengung kaum stört, zu Verss. auf nassem Wege eignen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 326—30. 1/6. Warschau.) ETZOLD.

Z. Weyberg, *Über das Alumosilicat $K_2Al_2Si_2O_8$* . Vf. gibt 4 Wege der Darst. an. 1. 3 Kaliumcarbonat, 1 Kaolin ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$) und 40 Kaliumchlorid, sorgfältig zerrieben und gemischt, wurden 12 Stdn. im Teclubrenner geschmolzen. Das entstandene feine Krystallpulver scheint tetragonal zu sein. — 2. Die Mischung $K_2CO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2 + 20K_2SO_4$ wurde im PERROTSCHEN Ofen 36 Stdn. geschmolzen. Das isolierte Pulver stellt winzigste Prismen, Körnchen und Blättchen vielleicht des tetragonalen Systems wie 1. dar. — 3. Die Mischung $K_2CO_3 + H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 40KCl$, 3 Wochen in der Flamme des Teclubrenners gehalten, lieferte ein aus Prismen bestehendes Pulver derselben Zus. wie 1. und 2., doch war c die Achse der kleineren Elastizität, während bei 1. und 2. das Gegenteil zu beobachten war. — 4. Durch Zusammenschmelzen bei niederer Temp. von Kaolin mit Kaliumchromat wurde neben Cr_2O_3 ein ähnliches Prismenpulver erhalten wie bei 3., das für die weitere Forschung keine günstige Form aufweist. Vf. hält 3. und 4. für eine besondere Modifikation, kann aber über die Bildungstemp. und die Grenze gegenüber $K_2Al_2Si_2O_8$ nichts angeben. Auf nassem Wege gelang die Synthese von $K_2Al_2Si_2O_8$ schon wiederholt (THUGUTT, LEMBERG, LAGORIO, DUBOINE, GORGEU), es ist als *Kalinenphelin* bekannt und bildet augenscheinlich viele Modifikationen (hexagonal, rhombisch, regulär, tetragonal [?], prismatisch [?]). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 395—402. 1/7. Warschau.) ETZOLD.

Vincenzo Borelli, *Über die Konstitution einiger Quecksilberverbindungen mit komplexen Kationen*. Da das Hg'' -Ion eine sehr geringe Elektroaffinität hat, addieren die Mercurisalze leicht elektrisch neutrale Molekeln u. bilden Salze mit komplexem Kation. Die Doppelsalze, die das Mercuricyanid mit Mercuriperchlorat, -nitrat, -chlorid und -acetat bildet, haben die einfache Formel $(HgCN)A$ und dissoziieren nach dem Schema $(HgCN)A \rightleftharpoons HgCN' + A'$, wo A' die Anionen des addierten Mercurisalzes darstellt; das komplexe Kation $HgCN'$ dissoziiert seinerseits sehr wenig. Die Verb. von $Hg(CN)_2$ und HgO hat die Formel $(HgCN)_2O$.

Das *Cyanmercuriperchlorat* wird durch Verdunsten einer beide Komponenten in äquivalenter Menge enthaltenden Lsg. gewonnen (durchsichtige, farblose Nadeln, ll. in W., l. in A.). Die Lsgg. zers. sich, namentlich die sichtige und die w., unter

B. von Mercurosalz, CO_2 und NH_3 . Das Kation HgCN' zerfällt, was daraus hervorgeht, daß nur die stärker dissoziierten Salze des HgCN' dies Verhalten zeigen. Cl' oder ClO_4' bildet sich dabei nicht. Nur konz. Lsgg. von $(\text{HgCN})\text{ClO}_4$ werden durch NaOH gefällt, die Konzentration des Hg'' ist also sehr gering. Sehr verd. Lsgg. geben auch mit NH_4OH keinen Nd., nur mit H_2S . Da AgNO_3 auch nach sehr langem Stehen keine Trübung gibt, sind kaum CN' -Ionen vorhanden. Mol.-Gew. in 0,2—1,0-n. Lsgg. fast konstant ca. 170 (Theorie 325,5). Fügt man steigende Mengen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zu einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, so sinkt der E. ebensoviel, als wenn man das $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in W. auflösen würde. In einer konz. Lsg. (0,7-n.) sinkt die Depression anfangs beim Zufügen von steigenden $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Mengen, um bei noch größeren Mengen [0,5—0,7 Mol. $\text{Hg}(\text{CN})_2$] wieder zu steigen. Anfangs scheinen sich komplexe Kationen wie $\text{Hg}_3(\text{CN})_2$ oder $\text{Hg}_4(\text{CN})_2$ zu bilden, wie sie bei Ag-Salzen nachgewiesen sind, später bilden sich weniger komplexe Kationen und erst, wenn sich beide Hg-Salze in etwa äquivalenten Mengen zusammenfinden, entstehen die einfachen (HgCN) -Ionen. Das Leitvermögen des $(\text{HgCN})\text{ClO}_4$ wird bei 25° zwischen $V = 4$ und $V = 1024$ gemessen. Die Hydrolyse ist etwa so groß wie beim $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.

Zusatz von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zu Lsgg. von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ erhöht die Leitfähigkeit anfangs erheblich, später, wenn das Molekularverhältnis etwa 1 : 1 ist, schwächer. Ist das Verhältnis etwa 1,5 CN auf 1 ClO_4 , so ist weiterer Cyanidzusatz wirkungslos. Die Kurve zeigt ferner einen leichten Knick, wenn das Verhältnis von Cyanid zu Perchlorat wie 1 : 4 ist.

Überführungsverss. setzen es außer Zweifel, daß die Dissoziation nach dem angenommenen Schema $\text{HgCNCIO}_4 \rightleftharpoons \text{HgCN}' + \text{ClO}_4'$ vor sich geht. Dicyan oder p-Cyan tritt bei der Elektrolyse niemals auf, an der Kathode macht sich gegen Ende HCN bemerkbar; ferner bildet sich etwas Mercurosalz. Der App. und die beiden Verss. mit $\frac{1}{2}$ -n. $(\text{HgCN})\text{ClO}_4$ werden ausführlich beschrieben. Die Überführungszahl des HgCN' bei Zimmertemp. ergibt sich zu 0,341 und zu 0,336, wobei auf Hydrolyse keine Rücksicht genommen ist.

Das Cyanmercurinitrat ist bereits früher dargestellt. Die doppelte Formel $[\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ ist falsch. Es ist dem Perchlorat sehr ähnlich, die Lsgg. enthalten kaum Hg'' und CN' , zers. sich in der Hitze teilweise, bilden aber dabei sehr wenig Nitrit. Dissoziation in $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. ca. 81, in einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. ca. 97%. $A_{1024} - A_{32}$ ist 180, es tritt erhebliche Hydrolyse ein, doch bleiben die Lsgg. im Gegensatz zu $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. klar. Leitvermögen der Gemische von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wie beim Perchlorat. Überführungszahl des Kations bei Zimmertemp. ist 0,323.

Das Cyanmercurichlorid ist ebenfalls schon bekannt. Die ihm früher zugeschriebene Formel ist zu halbieren. Die Hg'' -Konzentration ist erheblich kleiner als in Lsgg. von HgCl_2 . AgNO_3 fällt nur AgCl , HgNO_3 nur Kalomel. Doch wird nicht alles Chlor gefällt. Mol.-Gew. aus kryoskopischen Bestst. 240—268 ($\text{HgCNCI} = 261,5$). Leitvermögen bei $V = 1024$ erst 25,6 bei 25°, etwas höher als bei HgCl_2 . Hydrolyse deutlich. Bei der Elektrolyse tritt an der Anode O_2 neben wenig CO_2 , CO und Cl_2 auf, an der Kathode schlägt sich anfangs nur Hg nieder, später entwickeln sich steigende Mengen H_2 . Das Kation HgCN' bildet an der Anode CNO' , an der Kathode CN' .

Das Cyanmercuriacetat ist bekannt, auch ihm wurde fälschlich die doppelte Formel zugeschrieben. Mit NaOH erhält man weißes $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$, nachdem sich vorher zgl. und ganz wenig dissoziiertes $\text{HgCN} \cdot \text{OH}$ gebildet hat. Die Rk. ist unvollständig. AgNO_3 gibt keinen Nd. Beim Erwärmen der Lsgg. entweicht nur wenig Essigsäure. Die Lsgg. bleiben fast klar und bilden wenig Mercurosalz. Mol.-Gew. ca. 230 (Theorie 285 für die einfache Formel). $A_{1024} - A_{32}$ bei 25° 37.

Δ etwa $\frac{1}{100}$ der Werte vom Perchlorat. In einem vierteiligen App. mit Pergamentdiaphragmen werden die Vorgänge bei der Elektrolyse studiert, wobei die Elektroden enthaltenen Kompartimente mit ZnSO_4 -Lsg. gefüllt sind. Auch in der Lsg. des Acetats finden sich HgCN^- -Ionen, doch sind die hauptsächlichlichen Stromträger die H^+ -Ionen. An den Pergamentmembranen setzt sich HgO ab.

Das *Cyanmercurioxyd*, dem früher die Formel $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$ zugeschrieben wurde, ist wl. und schwach dissoziiert. Die Lsgg. enthalten OH^- -Ionen, die nicht von einer Hydrolyse herrühren, sondern direkt abdissoziiert sind. Wasser von 90° löst 4,68%, W. von 0° 0,47% Salz. Die gesättigten h. Lsgg. geben das Salz als Oxyd ab: $(\text{HgCN})_2\text{O}$. Das Oxyd läßt sich mit HCl und Methylorange titrieren. Bei der Titration mit HNO_3 stört die stärkere Hydrolyse des $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Das Mol.-Gew. des als Hydroxyd gelösten Oxyds ergibt sich kryoskopisch zu 240—260 (Theorie 243). Auch ebullioskopische Bestat., bei denen allerdings teilweise HgO -Abscheidung eintrat, zeigen, daß dem Hydroxyd die einfache Formel zukommt. Die Siedekurve für die Verb. liegt durchweg höher als die für *Mercuricyanid* (Mol.-Gew. gef. 257—265, ber. 252), während Zusatz von HgO zum $\text{Hg}(\text{CN})_2$ die Kpp. nicht ändern sollte, falls der Verb. die Formel $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$ zukäme. Neben den einfachen Molekeln $\text{HgCN} \cdot \text{OH}$ scheinen sich auch einige komplexere zu bilden. Die Dissoziation des $\text{HgCN} \cdot \text{OH}$ ist von der Größenordnung des $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Bei der Elektrolyse werden fast nur OH^- - und Hg^+ -Ionen entladen. Es wird nachgewiesen, daß CN im Komplex zur Kathode wandert. (Gaz. chim. ital. 38. I. 361—426. 18/5. [13/1.] Turin. Elektrochem. Lab. d. K. Polyt.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Baubigny, *Untersuchungen über die Löslichkeit des Silberjodids in Ammoniak*. Vf. ermittelte die Löslichkeit des AgJ in Ammoniak, D. 0,926, bei 16° nach der Methode der Krystallisation zu 1:6000. Die Verss. wurden in geschlossenen Röhren ausgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1263—65. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

Walter Steubing, *Über die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen*. Der Vf. hat eine sehr eingehende Unters. über die optischen Eigenschaften der verschieden, nämlich rot, blau u. violett gefärbten kolloidalen Goldlsgg. angestellt. Die Hydrosole wurden im Ultramikroskop in bezug auf Farbe, Helligkeit u. Größe der Teilchen untersucht u. dann ihre Absorption im Spektralphotometer gemessen. Ferner wurde das abgebeugte Licht in bezug auf Farbe u. Intensität mittels einer neuen geeigneten Anordnung photometrisch untersucht. Schließlich wurden die Hydrosole auf ihre Polarisation hin geprüft und der Gesamtgehalt an gel. Gold durch Ausfällung bestimmt. Auf die Einzelheiten der Unters. kann im Referat nicht eingegangen werden; als Ergebnisse sind besonders die folgenden hervorzuheben: Nur ein geringer Teil des Lichtes geht durch seitliche Ausstrahlung verloren; die Hauptmenge wird im Metall vernichtet. Eine Erklärung der Farbenerscheinung durch Resonanz ist nicht möglich, da auch die auf Platinblechen erhaltenen ausgeglühten Metallüberzüge dieselbe Farbe besitzen wie die Lsgg., aus denen sie erhalten wurden. In den homogenen roten Lsgg. sind grüne Teilchen vorhanden, mit einem Strahlungsmaximum zwischen 560 u. 570 $\mu\mu$; in den blauen Lsgg. sind gelbrote Teilchen, während die violetten als Mischungen der roten und blauen aufzufassen sind. Der Absorptionskoeffizient des Goldhydrosols ist nicht derselbe wie der des kompakten Goldes. Das ausgestrahlte Licht ist partiell linear polarisiert.

Bei Benutzung von *Hydrazin* als Reduktionsmittel lassen sich haltbare homogene blaue und rote Lsgg. von gleicher Farbe u. verschiedenster Teilchengröße erhalten. Es scheint also zwei Arten von Teilchen zu geben, nämlich solche, welche die Lsg. rot, und solche, die sie blau färben. Treten sie nebeneinander auf, so erhält man

violette Hydrosol. (Ann. der Physik [4] 26. 329—71. 9/6. [29/4.] Greifswald. Physik. Inst.) SACKUR.

Marcel Delépine, *Über die Alkalichloroiridate und -chloroiridite*. Die Chloroiridate des K, Rb, Cs u. NH_4 vom Typus IrCl_6M_3 erhält man aus dem Na-Salz, $\text{IrCl}_6\text{Na}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, durch doppelte Umsetzung. Die K- u. Na-Salze sind schwarz, das NH_4 -Salz ist ebenfalls schwarz und nur in feinkristallinischem Zustande rötlich schwarz, das Rb-Salz ist braunrot oder ziegelrot, je nach der Größe der Krystalle, das Cs-Salz ist wl., daher stets feinkristallinisch und lebhaft rot gefärbt. Neu sind die Salze: IrCl_6Cs_3 , $\text{IrCl}_6\text{Rb}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_6\text{Cs}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Krystalle erscheinen u. Mk. als Würfel, sie sind undurchsichtig schwarz oder orangerot durchscheinend. Die wss., 1 $\frac{0}{00}$ ig. Lsgg. dieser Salze gleichen in der Farbe den Chloroplatinatlsgg.; in Pulverform sind die Salze braunrot bis lebhaft rot.

Die Chloroiridite des Na, K u. NH_4 entstehen rasch u. leicht durch Reduktion der in W. suspendierten oder gel. Chloroiridate mittels der korrespondierenden neutralen Oxalate bei Wasserbadtemperatur:



Bei der geeigneten Konzentration scheidet sich das ll. Na-Salz, $\text{IrCl}_6\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, direkt ab, während die K- u. NH_4 -Salze des Typus IrCl_6M_3 beim Krystallisieren Gemische von Di- und Trimetallsalzen: $\text{IrCl}_6\text{M}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})\text{M}_2 + \text{MCl}$ abscheiden. Sollen die Trimetallsalze dargestellt werden, so muß eine ziemlich große Menge von KCl, bzw. NH_4Cl zugesetzt werden. Je nach ihrer Größe sind die Krystalle schwarz, braun, grünlichrot, olivgrün, gelblichgrün bis blaßgelb; beim Trocknen werden die Krystalle olivgrün.

Die Dimetallchloroiridite, $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})\text{K}_2$ u. $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4)_2$, erhält man durch direkte Konzentration der Reduktionsflüssigkeit u. Krystallisierenlassen der Laugen bis zum Auftreten der Trimetallsalze. Das K-Salz bildet rötliche, grünlichgelbe bis blaßgelbe, kleine Nadeln, das NH_4 -Salz schwarze, schwarzrote, gelblichrote bis blaßgelbe Oktaeder. — Die Chloroiridite des Cs u. Rb werden durch Umsetzung des Na-Salzes, IrCl_6Na_3 , mit den Lsgg. von RbCl und CsCl, wobei stets Gemische der Di- und Trimetallsalze entstehen, dargestellt. Die Dimetallsalze erhält man durch Umkrystallisieren des Gemisches aus reinem W., die Trimetallsalze durch Umkrystallisieren aus stark RbCl-, bzw. CsCl-haltigem W. Das Salz $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})\text{Rb}_2$ bildet kleine olivbraune, dem Ammoniumsalz ähnliche Krystalle, das Salz $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})\text{Cs}_2$ kleine, olivfarbene Krystalle. Das Salz $\text{IrCl}_5\text{Rb}_3 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt die Form und Farbe des ebenfalls mit 1 Mol. H_2O krystallisierenden Ammoniumsalzes, das Salz $\text{IrCl}_5\text{Cs}_3 + \text{H}_2\text{O}$ bildet hellolivgrüne Nadeln. Während die Trimetallsalze, IrCl_6M_3 , ihr Krystallwasser leicht abgeben, sind die Dimetallsalze, $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})\text{M}_2$, bis 150° völlig beständig; letztere enthalten also Konstitutionswasser. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1267—69. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

E. Wedekind und W. Weisswange, *Organische Chemie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1442—53. 3/7. 1491—1501. [1/5.] Tübingen.) BLOCH.

Paul Lebeau, *Über einige physikalische Eigenschaften des Butans und Isobutans*. Durch Behandlung einer Lsg. von Na-Ammonium oder Ca-Ammonium in fl. NH_3 mit n-Butyljodid und sek. Butyljodid einerseits und mit Isobutylchlorid

andererseits wurden reines *Butan* und *Isobutan* dargestellt. *Butan* zeigt Kp_{757} $0,5^{\circ}$ und hat eine kritische Temp. von $151-152^{\circ}$; *Isobutan* hat Kp_{757} $-10,5^{\circ}$, und seine kritische Temp. beträgt $134-135^{\circ}$. Bei 17° u. 772 mm Druck löst 1 Volumen H_2O 0,15 Vol. *Butan* und 0,13 Vol. *Isobutan*; dagegen löst 1 Vol. *A.* bei 17° u. 775 mm Druck 18,83 Vol. *Butan* u. 13,2 Vol. *Isobutan*, 1 Vol. *Ä.* bei 18° u. 773 mm Druck 29,8 Vol. *Butan* u. 27,9 Vol. *Isobutan*, und 1 Vol. *Chlf.* löst bei 17° und 768 mm Druck 32,5 Vol. *Butan* u. 39,5 Vol. *Isobutan*. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 300—304. 15/5. [7/3.*]) HENLE.

Konsortium für elektrochemische Industrie, Acetylentetrachlorid und seine Derivate. Es werden die Befürchtungen der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (Chem.-Ztg. 32. 256; C. 1908. I. 1451) widerlegt. *Trichloräthylen* ist bei der Fabrikation dauernd mit Kalkschlamm bei Siedetemp. in Berührung, eine Entw. von selbstentzündlichem Gas oder von Dichlor- u. Monochloracetylen im eisernen App. findet dabei auch nicht spurenweise statt. Die narkotischen Wirkungen bei Tetrachlorkohlenstoff sind stets erheblich stärkere als bei Trichloräthylen, die Dampfspannung des „Tri“ beträgt nur etwa die Hälfte des „Tetra“. Nach Verss. von HEINZ ist der *Tetrachlorkohlenstoff* der weitaus giftigere, besonders bei starker Verdünnung der Dämpfe. Bei der Extraktion von Fetten mit reinem Trichloräthylen ist die Farbe derselben nicht merklich verschieden von den mit *Bzn.* extrahierten. Die Zersetzlichkeit des *Tetrachloräthans* bei der Verwendung als Lösungsmittel für Harze, Lacke, Kautschuk usw. ist von keiner Seite beobachtet worden. Der Angriff von Eisen durch Tetrachloräthan und *Pentachloräthan* ist erheblich geringer als der durch CCl_4 verursachte. Infolge der geringen Flüchtigkeit des Tetrachloräthans ist nach FAUST die Gefahr des Zustandekommens einer Narkose beim Menschen äußerst gering. (Chem.-Ztg. 32. 529—30. 30/5. Nürnberg.) BLOCH.

Fréd. Swarts, Zur Darstellung des Difluoräthylalkohols. Bei der Darst. des Difluoräthylalkohols aus Difluoräthylbromid und HgO in Ggw. von H_2O entsteht als Nebenprod. Difluoressigsäure, indem gleichzeitig $HgBr$ gebildet wird. Ersetzt man das HgO durch PbO , so verläuft die Rk. ähnlich, und es läßt sich eine partielle Reduktion des PbO zu metallischem Pb beobachten. — Erhitzt man *Difluoräthylalkohol* mit PbO u. *W.* auf 160° , so resultieren CO_2 , H , Pb , PbF_2 , Glykolsäure und Oxalsäure. — *Glykolsäure* wird durch Erhitzen mit PbO und *W.* auf 160° zu Oxalsäure oxydiert. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 272—82. 15/5. [7/3.*] Gent. Lab. f. allgem. Chemie.) HENLE.

Th. van Hove, Über eine neue Darstellungsmethode einiger Äther. (II. Mitteilung.) In Fortsetzung früherer Unterss. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1906. 650; C. 1907. I. 234) wurde die Einw. von *Chinolinchlorhydrat* auf einen sekundären Alkohol, den *Isopropylalkohol*, und auf einen tertiären Alkohol, den *Trimethylcarbinol*, studiert. — Erhitzt man *Isopropylalkohol*, $(CH_3)_2CHOH$, mit *Chinolinchlorhydrat* im Rohr 8 Tage lang auf 160° , so resultiert als Hauptprod. *Diisopropyläther*, $(CH_3)_2CH \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$, $Kp.$ 68° , $D_{16,3}$ $0,7349$; Ausbeute ca. 35%. Als Nebenprod. erhält man Propylen, $CH_3 \cdot CH = CH_2$, *Isopropylchinolin*, $C_9H_8N(C_3H_7)$, $Kp.$ 280 bis 300° , und *Diisopropylchinolin*, $C_{10}H_{13}N(C_3H_7)_2$, $Kp.$ 300— 320° . Das Pikrat des *Isopropylchinolins*, $C_{12}H_{15}N \cdot C_9H_8O_7N_3$, schmilzt bei $160-161^{\circ}$, das des *Diisopropylchinolins*, $C_{16}H_{19}N \cdot C_9H_8O_7N_3$, bei $226-228^{\circ}$; beide Pikrate sind wl. in *k. A.* Durch PbO_2 und Essigsäure werden die beiden substituierten Chinoline zu roten, l. Farbstoffen oxydiert. — *Trimethylcarbinol*, $(CH_3)_3C(OH)$, ergibt beim Erhitzen mit *Chinolinchlorhydrat* lediglich *Diisobutylen*, $(CH_3)_2C = CH \cdot C(CH_3)_3$, u. *Batylen*, $(CH_3)_3C$:

CH₂. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 540—51. 15/6. [4/4.*]
 Gent. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.) HENLE.

M. J. Stritar und E. Fanto, *Über Glyceridverseifung bei der Umesterung in homogenen Systemen*. Vorliegende Arbeit bringt die rechnerischen Belege für die Annahme, daß das früher (Monatshefte f. Chemie 28. 383; C. 1907. I. 1488) erwähnte GEITEL-KREMANNSche Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten von Tri-, Di-, Monacin und Äthylester auch für alkoh. Lsgg. seine Gültigkeit behält. Außerdem besprechen die Vf. einige Widersprüche ihrer Resultate mit denen KREMANNS (Monatshefte f. Chemie 29. 23; C. 1908. I. 1157). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 35—41. 1/6. Wien. Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.) POSNER.

J. H. Long, *Beobachtungen über die Beständigkeit des Lecithins*. Nach Vers. des Vfs. sind wss. Emulsionen von *Eier-* und *Hirnlecithin* (ca. 4,45 g in 100 ccm) gegen Temperaturschwankungen ziemlich widerstandsfähig. Bei langdauerndem Kochen der Emulsionen wird die Dissoziation, gemessen durch die Acidität oder das Leitvermögen, nicht erhöht. Licht scheint nur sehr wenig auf die Emulsionen einzuwirken, Lecithinemulsionen reagieren deutlich sauer. Fällt man sie durch reines, überschüssiges Aceton und bringt die Rückstände wieder in wss. Emulsion, so sind die so gewonnenen Emulsionen neutral. Beim Füllen von Lecithin aus äth. Lsg. mit Aceton scheint ein Prod. zu entstehen, das beim Behandeln mit W. sauer wird. Auch die Acetonfällung aus W. bewirkt eine gewisse Zers., die sich durch eine Veränderung des Verhältnisses P : N zu erkennen gibt. Das elektrische Leitvermögen der Emulsionen läßt auf die Ggw. saurer oder basischer Gruppen schließen. Nach der Reinigung durch Aceton wird aber die Leitfähigkeit so wesentlich herabgesetzt, daß anzunehmen ist, daß die Leitfähigkeit nicht durch das Lecithin selbst, sondern durch Zersetzungsprodd. bedingt wird. Wahrscheinlich werden auch einige der für Lecithin als charakteristisch angesehenen Rkk. durch hydrolytische Spaltungsprodd. oder andere Substanzen veranlaßt. Emulsionen sowohl von Hirn- als auch von Eialbumin werden durch schwache Salzlsgg. leicht gefällt. Zwischen dem Fällungsvermögen und der Valenz des metallischen oder Säureions der Salze scheint keine Beziehung zu bestehen. Die Extraktion von Lecithin aus Emulsionen wird durch den Zusatz von Salzen erleichtert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 881—95. Mai. [Febr.] Chicago. Northwestern Univ. Medical School.) ALEXANDER.

J. H. Long und Frank Gephart, *Über das Verhalten von Lecithinemulsionen gegen Metallsalze und gewisse Nichtelektrolyte*. Vf. haben das Verhalten von Lecithinemulsionen verschiedener Stärke (0,005—0,05 n.) gegen Salzlsgg. u. einige Nichtelektrolyte geprüft. Die schwächste der angewandten Emulsionen (4 g im Liter) kann filtriert werden u. gibt ein opaleszierendes Filtrat, in dem die B. eines Nd. leicht erkennbar ist. Es wurden benutzt: Chloride, Nitrate u. Sulfate von K, Na u. NH₄, Chloride und Nitrate der Erdalkalien, Ferrosammoniumsulfat, FeCl₂, Fe^{'''}(NH₄)(SO₄)₂, Ti₂SO₄, Pb(NO₃)₂, CdCl₂, CuSO₄, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₂C₂H₄O₆, HC₂H₃O₂, H₃BO₃. 5 ccm der Lecithinemulsion wurden mit 1 u. 5 ccm der gesättigten Salz- oder S.-Lsg. versetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß schwache Lecithinemulsionen durch eine große Anzahl von Salzen u. SS. gefällt werden, u. daß die Vollständigkeit der Fällung von der Valenz des Kations unabhängig ist. Innerhalb einer Gruppe, z. B. der der Alkalimetalle, konnten charakteristische Unterschiede nicht beobachtet werden. In gewisser Beziehung scheint aber der Dissoziationsgrad der verschiedenen Verbb. die Fällung zu beeinflussen. Während z. B. die gewöhnlichen SS. und auch Weinsäure sehr aktiv sind, sind die schwache Essigsäure und Borsäure fast inaktiv. Die Hg-

Salze besitzen alle nur eine geringe Wrkg., die vom Chlorid über das Acetat zum Cyanid abnimmt, das praktisch inaktiv ist. Äther und ähnliche Lösungsmittel besitzen bei den reinen wss. Emulsionen nur ein sehr geringes, zuweilen kaum merkbares Extraktionsvermögen. Sobald aber die Emulsionen mit Salzen versetzt werden, wird das Lecithin sofort von Lösungsmitteln aufgenommen. Es scheint demnach, daß die Emulsion erst aufgehoben werden muß, bevor eine Extraktion möglich ist. Quecksilbercyanid und Borsäure fällen die Emulsionen nicht, u. aus so behandelten Emulsionen nimmt Ä. kein Lecithin auf. Durch gewisse Nichtelektrolyte (Glycerin, Glucose, Saccharose, Harnstoff, Eialbumin) werden die Emulsionen nicht in merkbarem Grade gefällt. Die Ggw. dieser Verbb. erleichtert auch das Lösen durch Ä. nicht. Sobald aber Spuren von Salzsgg. zugesetzt werden, geht das Lecithin sofort in Lsg., auch wenn Nichtelektrolyte in großem Überschuß zugegen sind. Dieses Verhalten ist in gewissen Fällen von praktischer Bedeutung.

Vff. weisen schließlich auf die Bedeutung des Komplexes hin, der durch die Vereinigung von Lecithin und Gallsalzen entsteht. Emulsiertes Lecithin wird durch eine wss. Lsg. von Gallsalzen vollkommen u. in beträchtlicher Menge gelöst. Die Vereinigung scheint außerordentlich beständig zu sein und sich nur schwierig so zers. zu lassen, daß das Lecithin von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen werden kann. Vff. sind mit weiteren Unterss. dieses Komplexes beschäftigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 895—902. Mai. Chicago. Northwestern Univ. Medical School.)

ALEXANDER.

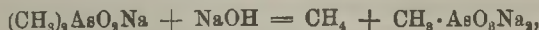
Maurice François, *Über das Monomethylaminmagnesiumdoppelposphat*. Um die Brauchbarkeit des QUANTINschen Verf. zur Trennung des NH_3 von den Methylaminen (C. r. d. l'Acad. des sciences 115. 561; C. 92. II. 994) zu prüfen, hat Vf. zunächst festgestellt, ob Methylaminmagnesiumdoppelposphate existieren oder nicht. Es ergab sich, daß das *Monomethylamin* ein krystallinisches Doppelposphat von der Zusammensetzung: $\text{MgPO}_4 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet, während analoge Doppelposphate des Di- und Trimethylamins nicht zu existieren scheinen. Das Verf. von QUANTIN, welches bei Gemischen von NH_3 mit Di- u. Trimethylamin gute Resultate gibt, ist, wie Vf. außerdem experimentell nachweisen konnte, zur Trennung von NH_3 und Monomethylamin nicht verwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1284—87. [15/6.*].)

DÜSTERBEHN.

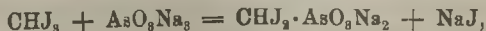
Auger, *Einwirkung der Alkalien auf die Mono- und Dimethylarsinsäuren und ihre Jodsubstitutionsprodukte*. Natriummethylarsinat zerfällt beim Erhitzen mit überschüssigem NaOH auf 250—280° quantitativ in Arseniat u. Methan:



Natriumkakodylat geht unter dem Einfluß von schm. NaOH bei 180° zunächst in Methan und Natriummethylarsinat über:



welch letzteres sodann bei 260° gemäß der obigen Gleichung in ein zweites Mol. Methan und Arseniat zerlegt wird. — Die Dijodmethylarsinsäure und Tetrajodkakodylsäure werden früheren Unterss. des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 808; C. 1908. I. 15) zufolge durch sd. wss. Alkalilauge in Methylenjodid u. Arseniat gespalten. Der gleiche Reaktionsverlauf liegt der B. von *Methylenjodid* aus Jodoform u. Trinatriumarsenit nach KLINGER zugrunde. In der ersten Phase verbindet sich das Jodoform mit dem Arsenit zu Dijodmethylarsinat:



welch letzteres, unter den vorliegenden Versuchsbedingungen unbeständig, sofort

in Methylenjodid u. Arseniat zerfällt. Zur Darst. des Methylenjodids mischt man 1 Mol. Jodoform mit einem großen Überschuß von Trinatriumarsenit, erhalten durch Auflösen von 1 Mol. As_2O_3 in 6 Mol. 33%ig. Natronlauge, und unterwirft das Gemisch der Wasserdampfdest. Ausbeute 92%₀. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1280—82. [15/6.*])

DÜSTERBEHN.

D. E. Tsakalotos, Über die Hydrate der Fettsäuren, abgeleitet aus Messungen der Viscosität der wässrigen Lösungen. Es werden die inneren Reibungen einer Anzahl von Säuren der Fettreihe rein und in verschiedenen verd. wss. Lsgg. bei 20° gemessen. η ist die innere Reibung der reinen Säure, η_1 die einer Lsg. von 1 Mol. S. auf 1 Mol. W.: Ameisensäure η 0,017 80, η_1 0,014 80; Essigsäure η 0,012 86, η_1 0,027 16; Propionsäure η 0,011 14, η_1 0,029 73; *n*-Buttersäure η 0,015 85, η_1 0,034 04. — Wie aus diesen Zahlen und namentlich aus dem Diagramm, das die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konzentration der wss. Lsgg. wiedergibt, hervorgeht, nimmt Ameisensäure eine Sonderstellung ein. Die Viscositäten im System Ameisensäure—Wasser sind ungefähr gleich (oder ein wenig kleiner), als sich nach der Mischungsregel berechnet, Ameisensäure bildet also kein Hydrat. Dagegen zeigen die Kurven Viscosität—Konzentration der anderen untersuchten SS. deutlich ausgeprägte Maxima, die den Verb. von 1 Mol. S. mit 1 Mol. W. entsprechen. Es ist dadurch die Existenz von folgenden Hydraten in wss. Lsgg. nachgewiesen: $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O})$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O})$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O})$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1146—49. 1/6.*)

BRILL.

D. E. Tsakalotos, Über die Hydrate der Fettsäuren (cf. vorst. Ref.). Die Konstitution der Hydrate, deren Existenz in wss. Lsgg. Vf. nachgewiesen hat, läßt sich unter der Annahme vierwertigen Sauerstoffs durch das Schema $\text{R}\cdot\text{CO}\begin{matrix} \text{H} \\ > \end{matrix}\text{O} = \text{O} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ wiedergeben. Diese Formel hält Vf. für wahrscheinlicher als die gleichfalls mögliche: $\text{R}-\text{C}-(\text{OH})_2$. Im festen Zustande scheinen die Hydrate der Fettsäuren nicht beständig zu sein, denn die Aufnahme der Schmelzkurve Essigsäure—Wasser ergibt keine Andeutung einer Verbindung der Komponenten.

Was die Abneigung der Ameisensäure betrifft, mit W. eine Verb. einzugehen, so erklärt Vf. dieses abweichende Verhalten dadurch, daß er annimmt, daß Ameisensäure als Hydrat des Kohlenoxyds aufzufassen sei und daher sich nicht weiter hydratisiere. Doch zeigt diese S. ganz allgemein weniger Neigung, Additionsverb. einzugehen, als ihre Homologen. Während alle anderen SS. der Fettreihe mit Phenolen reagieren, bildet Ameisensäure nicht einmal Additionsverb. mit denselben, wie durch Viscositätsmessungen im System Ameisensäure—*m*-Kresol nachgewiesen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1272—74. 15/6.*)

BRILL.

William Jackson Pope und John Read, Über die optische Aktivität von Verbindungen von einfacher Molekularstruktur. Es ist angenommen worden, daß optische Aktivität nicht notwendig auf das V. eines asymm. C-Atoms in einem Molekular-komplex folgen muß, wenn nicht andere C-Atome an das asymm. Zentrum angelagert sind (VAN'T HOFF-EILOART, Lagerung der Atome im Raume). Zum Zweck der Lösung der Frage, welcher Grad molekularer Größe nötig ist, damit die Ggw. eines asymm. C-Atoms optische Aktivität nach sich zieht, haben die Vf. Chlorsulfessigsäure u. Chlorbrommethansulfosäure in ihre optisch-aktiven Komponenten spalten wollen. Ihre Verss. waren jedoch ergebnislos, u. wenn ähnliche Verss. auch negative Resultate ergeben sollten, so wäre das eben ein Anzeichen dafür, daß die Ggw. eines asymm. C-Atoms in einer Substanz allein nicht genügt, um ihr optische Aktivität zu verleihen. Wenn es auch gelingen sollte, zu beweisen, daß die beiden SS.

in enantiomorphen Isomeren mit optischer Aktivität erhalten werden können, so ist es doch bemerkenswert, daß sie eine große Anzahl von Salzen mit optisch-aktiven Basen liefern, während sie immer noch ihre optische Inaktivität oder äußerlich kompensierte Form behalten.

Chlorsulfoessigsäure, $\text{CHCl}(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CO}_2\text{H}$; aus dem Ba-Salz (vergl. ANDREASCH, Monatshefte f. Chemie 7. 159) durch genaue Fällung des Ba mittels H_2SO_4 ; die filtrierte Lsg. wurde konz. und mit der äquivalenten Menge Strychnin in der Hitze versetzt; normales *Strychninsalz*, $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{O}_9\text{N}_4\text{ClS}\cdot\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2\cdot\text{CHCl}(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$; farblose, glänzende Nadeln, wl. in k. W. oder Aceton, ll. in A. oder h. W., unl. in anderen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = $-24,7^\circ$, $[\text{M}]_D = 104,1^\circ$. Die mit überschüss. NH_3 daraus frei gemachte S. war opt.-inaktiv. — *Saures Strychninsalz*, $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}_2\text{ClS}\cdot\text{H}_2\text{O}$; mit der Hälfte Strychnin dargestellt; leichte, farblose Krystalle (aus h. verd. Aceton); löslicher in W. als das neutrale Salz, ll. in A., unl. in organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = $-23,3^\circ$, $[\text{M}]_D = -118,6^\circ$. — *Chlorbrommethansulfosäure*, $\text{CHClBrSO}_3\text{H}$; aus dem Ba-Salz wie die vorige S. erhalten; gab nur das basische *Strychninsalz*, $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{O}_7\text{N}_4\text{ClBrS} = 2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2\cdot\text{CHClBrSO}_3\text{H}$; farblose, glänzende Nadeln (aus h. W.); $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = $-24,8^\circ$, $[\text{M}]_D = -108,9^\circ$. — *Chinidinsalz*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_3\text{ClBrS} = \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_3\cdot\text{CHClBrSO}_3\text{H}$; farblose Nadeln (aus h. wss. Aceton), wl. in k. W., Aceton und A., $[\alpha]_D$ in W. = $+148,3^\circ$, $[\text{M}]_D = +791^\circ$. (Proceedings Chem. Soc. London 24. 99. [29/4.*]; Journ. Chem. Soc. London 93. 794–98. April. Munic. School of Technol. Victoria Univ. of Manchester.)

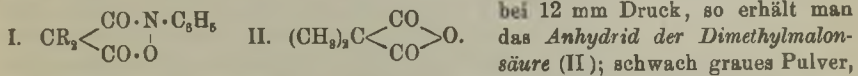
BLOCH.

H. Staudinger und E. Ott, *Über Ketene*. 10. Mitteilung. *Malonsäurehalbchloride, Malonsäureanhydride und ihre Überführung in Ketene*. (Vorige Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1493; C. 1908. I. 1977.) Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Malonsäure haben die Vff. das *Halbchlorid der Malonsäure* erhalten; Dimethyl- u. Diäthylmalonsäure liefern nach dem gleichen Verf. die entsprechenden Verbb. Es wurde versucht, von den Halbchloriden durch HCl-Abspaltung mittels tertiärer Basen (Pyridin, Chinolin etc.) zu den unbekanntenen monomolekularen Anhydriden der Malonsäuren zu gelangen. Hierbei wurden in der Kälte krystallinische Ndd., Additionsprodd. von der Zus. $\text{CR}_2(\text{CO}\cdot(\text{Cl})\text{NC}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5$ erhalten, die beim Stehen oder Erwärmen sich zers. Bei dem Malonsäurehalbchlorid erfolgte völlige Verschmierung, bei dem Dimethyl- u. Diäthylmalonsäurehalbchlorid bildeten sich amorphe, N-haltige Prodd. von der Zus. I. — Zers. man das Dimethylmalonsäurehalbchlorid, welches beim Erhitzen neben CO_2 auch HCl abspaltet, bei niedriger Temp. im Vakuum, so wird neben wenig Isobuttersäurechlorid das *Dimethylmalonsäureanhydrid* (II) in 60–75% Ausbeute erhalten. Auch bei dem Malonsäurehalbchlorid wird unter analogen Bedingungen neben einem Zerfall in Acetylchlorid und CO , HCl abgespalten; doch konnte das Anhydrid nicht gewonnen werden. Diäthylmalonsäurehalbchlorid zers. sich hauptsächlich in Diäthylessigsäurechlorid und CO_2 .

Das von den Vff. dargestellte Dimethylmalonsäureanhydrid ist identisch mit dem von EINHORN (LIEBIGS Ann. 359. 145; C. 1908. I. 1535) beschriebenen 12-fach molekularen Anhydrid. Beide sind amorphe Körper, die, entgegen EINHORN'S Angaben, meist ganz unl. sind, in einigen Lösungsmitteln unter Zers. sich lösen. Molekulargewichtsbestst. sind daher nicht auszuführen. Die geringen, von EINHORN beobachteten Gefrierpunktsdepressionen, die nach diesem Autor für das Vorliegen eines 12-fach molekularen Körpers sprechen, beruhen auf einer schwer zu entfernenden Verunreinigung seines Anhydrids durch Dimethylmalonsäure. Über die Molekulargröße des Dimethylmalonsäureanhydrids läßt sich also nichts aussagen. Vermutlich liegen die Verhältnisse beim 12-fach molekularen *Diäthylmalonsäure-*

anhydrid von **EINHORN** ähnlich. — Ihren physikalischen Eigenschaften nach können die beiden Anhydride polymere Körper sein. Wie monomolekulare verhalten sie sich aber bei den von **EINHORN** studierten Rkk., sowie bei dem von den Vff. gefundenen Zerfall in CO_2 u. Ketene beim Erhitzen. Die Unbeständigkeit der Malonsäureanhydride ist auf die Ggw. eines β -Lactonringes zurückzuführen.

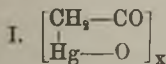
Das *Malonsäurehalbchlorid*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COCl})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, wird aus 1 Mol.-Gew. Malonsäure u. 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid in sd. Ä. erhalten. Nadeln aus Chlf. + PAe. oder CS_2 , F. 65° unscharf unter Zers., ll. in Ä., Bzl., Chlf., in der Wärme swl. in PAe., CS_2 . Empfindlich gegen Wasserdampf; zers. sich beim Aufbewahren unter B. von Harzen; gibt mit Anilin die Malonanilidsäure. — Das auf analogem Wege aus Dimethylmalonsäure erhaltene *Halbchlorid*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COCl})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, scheidet sich aus h. PAe. in Krystallen von F. $64-65^\circ$ (Zers.) aus; besitzt einen eigentümlichen Geruch. — *Diäthylmalonsäurehalbchlorid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{COCl})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus Diäthylmalonsäure gewonnen. Öl, all. — Das Chlorid gibt mit Anilin die *Diäthylmalonanilidsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$; Krystalle aus k., wss. A., schm. unscharf zwischen 87° und 90° unter Zers. — Erhitzt man das Halbchlorid der Dimethylmalonsäure über seinen F.



bei 12 mm Druck, so erhält man das *Anhydrid der Dimethylmalonsäure* (II); schwach graues Pulver, zers. sich bei raschem Erhitzen bei $170-175^\circ$; bei langsamem Erhitzen bei $163-165^\circ$ in CO_2 , Dimethylketen und seine Polymerisationsprodd., unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln; wird beim Erwärmen mit Bzl. als Gallerte suspendiert; wird beim Kochen mit Äthylbromid, Nitrobenzol, Acetanhydrid u. Chinolin unter CO_2 -Abspaltung gelöst. — Nach **EINHORN** dargestelltes dimethylmalonsäurehaltiges Dimethylmalonsäureanhydrid (F. $140-145^\circ$) zeigte nach erfolgter Reinigung die gleichen Eigenschaften. — Zur Darst. des *Dimethylketens*, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CO}$, erhitzt man das obige Anhydrid im Wasserstoffstrom auf $160-180^\circ$ unter 12 mm Druck. Das in einer auf -80° gekühlten Vorlage kondensierte Keten zeigt die gleichen Eigenschaften wie das aus Bromisobuttersäurebromid und Zn (**STAUDINGER**, **KLEVER**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 908; C. **1906**. I. 1232) gewonnene. Gelbe Krystalle, F. $-97,5^\circ$, Kp.₁₂ $-48,5^\circ$, Kp.₇₆₀ 34° ; beginnt nach $\frac{1}{2}-1$ Stde. sich zu polymerisieren, erst nach 2 Tagen ist die gelbe Farbe des Ketens verschwunden. Das Keten kann auch direkt aus dem Halbchlorid der Dimethylmalonsäure gewonnen werden, nur muß dann die Temp. sehr langsam von 65° auf 180° gesteigert werden. Erhitzt man das nach **EINHORN** dargestellte Anhydrid der Diäthylmalonsäure unter gleichen Bedingungen zuerst sehr langsam von 81° auf 100° und schließlich auf 180° , so erhält man das *Diäthylketen*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} : \text{CO}$; erstarrt in fl. Luft zu einer gelben Krystallmasse; Kp.₇₄₉ $91-92^\circ$; beständiger als das Dimethylketen; gibt mit Anilin das Diäthylessigsäureanilid (F. 128° , aus A.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2208-17. 27/6. [15/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) **SCHMIDT**.

Walter Schrauth und **Walter Schoeller**, *Synthese von α -Oxyquecksilberfettsäuren*. I. Mitteilung: Über den Quecksilberdimalonsäuremethylester und sein Verseifungsprodukt, das Oxyquecksilberessigsäureanhydrid. Mit Rücksicht auf die physiologische Bedeutung der α -Aminosäuren haben Vff. die Darst. solcher Verbb. in Angriff genommen, bei welchen die NH_2 -Gruppe durch andere basische Reste vertreten ist; da die Bindung zwischen C und Hg besonders fest zu sein pflegt u. von den Präparaten außerdem interessante therapeutische Wrkgg. zu erwarten waren, wählten sie zunächst die Einführung der Gruppe $\text{HO} \cdot \text{Hg}$. an Stelle von NH_2 . — Die Synthese der β -Quecksilberdipropionsäure nach **E. FISCHER** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 386; C. **1907**. I. 798) ließ sich auf α -Halogenfettsäuren nicht übertragen, während *Malonester* — besonders die *Methylester* — mit HgO leicht

reagierten. Aus $\text{CH}_3(\text{COOCH}_2)_2$, HgO und W. wurden durch 12-stdg. Schütteln unter Lichtabschluß bei 37° zu 91% der Theorie der *Quecksilbermalonsäuredimethylester*, $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CH}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}(\text{COOCH}_2)_2$, gewonnen, der, frisch dargestellt, aus Chlf. in sternförmig verwachsenen Täfelchen krystallisiert, bei 127° (korr.) schm. u. dann wieder zu einer undurchsichtigen M. erstarrt, die sich erst bei hoher Temperatur zers. Das krystallisierte Prod. ist in organischen Solvenzien, wie A., Aceton, Essigester zll.; bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen dieser Lsgg. scheidet sich ein amorpher, flockiger Nd. aus, der ebenso wie das Rohprod. polymer sein dürfte und nur von Chlf. aufgenommen wird. Halogene und Halogenwasserstoffsäuren zers. den Quecksilberdimalonester rasch unter B. von HgHl_2 , während Acetylchlorid und Äthyljodid kein Halogenquecksilber abspalten; NH_4 -Sulfid fällt aus der wss. Suspension HgS. — Schüttelt man den Ester mit überschüssiger $n\text{-NaOH}$ bei 37° , so fällt beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 unter Entw. von CO_2 ein gelatinöses Prod. (Ausbeute 90%) aus, das sich gegen 200° bräunt und gegen 250° verpufft. Die Verb. ist in organischen Solvenzien unl., wird aber von Alkalien aufgenommen unter B. von Salzen der *Oxyquecksilberessigsäure*, $\text{HO}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$; sie ist wahrscheinlich ein *polymeres Anhydrid* (I.) der letzteren, entstanden aus primär vorhandener Quecksilbermalonsäure durch Spaltung derselben unter gleichzeitigem Freiwerden von Malonsäure und CO_2 . — Das Na-Salz der Quecksilberessigsäure krystallisiert aus wenig W. in kugelförmig verwachsenen Nadelchen, die in organischen Solvenzien fast unl. sind; die wss. Lsg. reagiert alkal., scheidet auf Cu kein Hg ab, koaguliert Eiweiß nicht und liefert mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ schwarze Ndd. — Die Salze von Ca, Ag, Pb u. Hg stellen weiße, lockere Pulver dar; das blaue, ebenfalls wl. Cu Salz hat die Formel $\text{Hg}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{Cu}$. — Das Anhydrid II. wird von Halogenwasserstoffsäuren schon in der Kälte unter B. von HgHl_2 zers., ist aber gegen verd. H_2SO_4 beständig; aus der Lsg. in HNO_3 der D. 1,2 fallen W. und A. flockige Ndd., die Nitrate der Quecksilberessigsäure von wechselnder Zus. zu sein scheinen; durch Vermischen der Lsg. in k., wasserfreier Ameisensäure mit absol. A. wurde eine krystallinische Verb. der Formel $\text{Hg}_3\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8$ gewonnen, die sich beim Erhitzen unter Funkensprühen zers., sich am Licht dunkel färbt, in organ. Solvenzien unl. ist, aber von SS. u. Alkalien (anscheinend unter Zers.) aufgenommen wird. Die Verb. dürfte das *Formiat einer Dioxyquecksilberacetyloxyquecksilberessigsäure*, $\text{H}\cdot\text{OC}\cdot\text{O}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, sein u. wäre mithin als Analogon des Diglycylglycins aufzufassen; ihre Entstehung ist vergleichbar der Darst. eines Dipeptids durch Aufspaltung eines Diketopiperazins mit SS. — Das hiernach wahrscheinlich trimolekulare Anhydrid der Oxyquecksilberessigsäure wird auch von 10% ig, k. Ammoniak leicht gel.; bei kurzem Stehen, schneller noch beim Erwärmen, scheiden diese Lsgg. weiße bis gelbliche Ndd. von wechselnder Zus. aus. — Die Lsg. des Anhydrids in starker NaOH liefert bei der Elektrolyse an der Kathode *Natriumamalgam* in schönen Nadeln; bei einem Vers. mit Hg als Anode ging das Metall nicht in Lsg. — ein Beweis, daß der elektrolytische Prozeß nicht umkehrbar und das Hg im oxyquecksilberessigsäuren Na in nichtionisierter Form vorhanden ist. — Auch durch Eintragen von HgO in eine h. alkal. Lsg. von *malonsaurem Natrium* war das Salz leicht und fast quantitativ zu erhalten; es ist, ebenso wie das wl. Ca-Salz, stark giftig: Nach Verabreichung per os von $0,08$ g Ca-Salz pro kg Tier gingen Kaninchen innerhalb 24 Stdn. zugrunde, während der achte Teil obiger Dosis gut vertragen wurde; ganz ähnliche Zahlen wurden bei der subkutanen Injektion einer wss. Lsg. des Na-Salzes erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2087—94. 27/6. [13/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)



STELZNER.

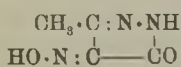
P. Carré, Über das Lacton der Dioxy-3,4-buttersäure. Die Dioxy-3,4-buttersäure

erhält man am einfachsten durch allmähliches Eintragen von KCN in die äquimolekulare Menge des mit dem doppelten Volumen W. verd. Glycerinmonochlorhydrins bei 100° und Versetzen der Reaktionsfl. mit dem gleichen Volumen konz. HCl. Wird die Dioxybuttersäure im Vakuum erhitzt, so verliert sie bereits bei 100° W.; bei höherer Temperatur destilliert ein Gemisch von *Oxy-4-crotonsäurelacton*, Kp.₁₂ 92

bis 93°, und *Dioxy-3,4-buttersäurelacton*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, farblose Fl., Kp.₁₂ 174—175° ohne Zers., l. in W., A. u. Aceton in allen Verhältnissen, über. Der größte Teil der Dioxybuttersäure, 60—70%, wird indessen in ein nicht destillierbares, wahrscheinlich nach Art der Dimilchsäurebildung entstandenes Kondensationsprod. verwandelt. *Benzoylderivat* des Dioxybuttersäurelactons, weiße Blättchen aus A., F. 101°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1282—84. [15/6.])

DÜSTERBEHN.

Carl Bülow und Fritz Schaub, *Über das Isonitrosoacetessigesterbenzoylhydrazon und seine Spaltungsprodukte*. Die Vff. haben durch Kombination von Phenylhydrazin mit Isonitrosoacetessigester das *Isonitrosoacetessigesterbenzoylhydrazon*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gewonnen. Bei der Spaltung desselben wurde statt des erwarteten Osotriazols das *4-Isonitroso-3-methylpyrazol* (s. Formel)



(GUTMANN, Dissertat. Heidelberg 1903; BETTI, Gaz. chim. ital. 34. I. 179; C. 1904. I. 1331; L. WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2832; C. 1904. II. 641) neben Benzoesäure

erhalten. — Das *Isonitrosoacetessigesterbenzoylhydrazon* wird beim Erwärmen von Isonitrosoacetessigester u. Benzoylhydrazin mit W. auf 50° erhalten. Krystalle aus Methylalkohol oder A; beginnt bei 164,5° zu sintern; zers. sich bei 173°; ll. in A. und Ä., weniger in Bzl. und Lg., swl. in W. — Dampft man die Lsg. der Isonitrosoverb. in 5%ig. HNO₃ auf dem Wasserbade ein, so erhält man das *4-Isonitroso-3-methylpyrazolon*, das die von BETTI angegebenen Eigenschaften zeigt und bei 230—231° schm. Eine ziemlich glatte, aber umständlichere Zerlegung erreicht man, wenn man eine Lsg. des Hydrazons in konz. H₂SO₄ 8 Stdn. stehen läßt, die Lsg. auf Eg. gießt und nach der Entfernung der Benzoesäure mittels Chlf. das Nitroso-methylpyrazolon durch Extrahieren mit Ä. isoliert. — Auch bei hinreichend langem Kochen seiner alkoh. Lsg. wird das Hydrazon größtenteils in der gleichen Weise zerlegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2181—83. 27/6. [15/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

Felix Ehrlich, *Über eine Synthese des Isoleucins*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 528—33. Juni. — C. 1908. I. 1970)

MEISENHEIMER.

E. Berl und Watson Smith jun., *Über Cellulosenitrate und Celluloseacetnitrate*. Die Vff. verwendeten bei der Nitrierung der Cellulose als wasserbindendes Mittel *Essigsäureanhydrid*, um sowohl über den Nitrier-, wie auch den Acetylierungsprozeß Aufschluß zu erlangen und möglichst zu gemischten Salpetersäure-Essigsäureestern zu kommen, welche zur Entscheidung in der Frage über den maximalen Ersatz von OH-Gruppen in der Cellulose herangezogen werden können. — Cellulose wurde durch Salpetersäure-Essigsäureanhydridgemisch in den beobachteten Fällen immer nur nitriert, nicht aber auch acetyliert. Die Nitrierwrkg. des Gemisches steigt mit dem Gehalt an Essigsäureanhydrid, das demnach wie die H₂SO₄ in der Mischsäure durch Beeinflussung des Hydratationszustandes der HNO₃ wirkt. Man gelangt auf diese Weise zu hochnitrierten Prodd. (z. B. 13,7% N bei Anwendung von 2,15 Mol. Acetanhydrid, 3,7 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. HNO₃), die sich durch besondere Brisanz auszeichnen. Bei geringeren Gehalten des Gemisches an Acetanhydrid, Resp. Anhydrid und Eg. gegenüber HNO₃, tritt keine veresternde Wrkg.

auf Cellulose ein, trotzdem die verwendete Salpetersäure (D. 1,48, 86% HNO_3) allein zu Prodd. mit 9% N führt. Anscheinend erfolgt in diesen HNO_3 -reicheren Gemischen Umlagerung zu *Nitroessigsäure*, die auf Cellulose nicht einwirkt. Derartige Gemische zersetzen sich auch leicht unter Selbsterhitzung u. B. von großen Mengen gasförmiger Prodd., unter denen sich Stickoxyde, CO_2 und Nitromethan finden.

Das Ausbleiben der acetylierenden Wrkg. bei Einw. von HNO_3 -Acetanhydridmischung (eventuell verd. mit Eg.) auf Cellulose deutet darauf hin, daß HNO_3 die Rolle der H_2SO_4 , resp. der Sulfoessigsäure beim Acetylierungsvorgang nicht zu übernehmen vermag, wohl wegen der Beständigkeit der Cellulose-Salpetersäureester gegenüber Acetanhydrid. Der Eintritt von Acetylgruppen ins Cellulosemol. kann nur dadurch ermöglicht werden, daß durch Zusatz von *Schwefelsäure* infolge k. Verseifung des HNO_3 -Esters vorübergehend Schwefelsäurereste eintreten, die dann durch Acetyl ersetzbar sind. Demgemäß führt auch *Acetylnitrat* (PICTET, KHOTINSKY, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1163; C. 1907. I. 1246) bei Abwesenheit von H_2SO_4 Cellulose nur in nitrierte Prodd. über (13,34% N). Andererseits entstehen bei Anwendung eines H_2SO_4 -haltigen Gemisches, z. B. von Mischsäure ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) mit Acetanhydrid gemischte Ester, *Acetylnitrate der Cellulose*, deren Zus. durch die Geschwindigkeit des Nitrierungs- und Acetylierungsvorgangs bestimmt wird. Die Prodd. enthalten umso mehr N, je mehr Mischsäure gegenüber Acetanhydrid vorhanden ist, während bei relativ geringerem Gehalt an Mischsäure mehr Acetylgruppen eintreten. Die dargestellten Prodd. (Mischsäure mit 40,66% H_2SO_4 , 43,85% HNO_3 , 15,49% H_2O zu Acetanhydrid wie 4 : 1, 3 : 2) nähern sich, auf das Mol. $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{30}$ berechnet, 10fach substituierter Cellulose, während ein Gemisch gleicher Gewichte Mischsäure und Acetanhydrid nicht mehr auf Cellulose einwirkt. — Die bei Abwesenheit oder Ggw. nur sehr geringer Mengen H_2SO_4 dargestellter Cellulosenitrate besitzen eine auffallend geringe Lösungsgeschwindigkeit in konz. H_2SO_4 , was sich durch geringere *Depolymerisierung des Cellulosemoleküls* bei der Veresterung ohne H_2SO_4 erklärt. Die Lösungsgeschwindigkeit von Celluloseestern in konz. H_2SO_4 hängt im allgemeinen von der Struktur u. Oberflächenentw. des Prod., der Molekulargröße des dem Ester zugrunde liegenden Cellulosemoleküls u. der Anzahl der nicht substituierten OH-Gruppen ab.

Die Bereitung der HNO_3 -Acetanhydridgemische muß vorsichtig u. unter starker Kühlung geschehen. Gefahrlos wird sie bei Zumischung von Eg., während sonst zuweilen, besonders wenn die Salpetersäure NO_2 enthält, eine autokatalytische Rk. eintritt. Unter Entbindung neuer Mengen NO_2 wirkt die HNO_3 auf das Acetanhydrid ein, die Temp. steigt rapid, und bald nimmt die Rk. explosionsartigen Charakter an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1837—44, 13/6. [14/5.] Zürich. Technisch-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

C. Willgerodt und B. R. Kok, *Über Derivate des 4-Nitro-2-jodtoluols mit mehrwertigem Jod. 4-Nitro-o-toluidin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{(1)}(\text{NH}_2)_{(1)}(\text{NO}_2)_{(1)}$; gelbe, durchsichtige Tafeln aus Eg., A. oder Bzl., lange Nadeln aus sd. W.; F. 107°. — $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, weiße Nadeln, durch Kochen der Base mit verd. HCl; wird beim Erwärmen über 100° gelb, schwärzt sich bei 200° und schm. unter Zers. bei 230°. — Löst man die Base (nicht über 30 g) in HCl, diazotiert unter Kühlung und erwärmt dann mit KJ, so erhält man *4-Nitro-2-jodtoluol*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NJ}$; wasserhelle Krystalle aus A.; F. 58° (REVERDIN 51°); große, rhombenförmige Tafeln beim langsamen Verdunsten der äth. Lsg.; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Eg.; wl. in Lg.; mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. — *4-Nitro-2-tolyljodidchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{JCl}_2$, durch Einleiten von Cl in die konz. Chlf.-Lsg. des Jodids; krystallisiert aus der Lsg. auf Zusatz von Lg. in schwefelgelben Prismen; zers. sich bei 83°; ist

in Chlf. u. Ä. unzers. l. — 2-Jodoso-4-nitrotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot JO$, entsteht beim Verreiben des Jodidchlorids mit Sodalg. + verd. $NaOH$. Bildet nach dem Reinigen mit Ä. oder Chlf. ein gelblichweißes Pulver, das bei $180-181^\circ$ explodiert; unl. in organischen Mitteln; besitzt Jodosogeruch. — Beim Kochen mit W. liefert die Jodosoverb. in schlechter Ausbeute 2-Jodo-4-nitrotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot JO_2$. Besser gewinnt man diese Substanz durch Verrühren von frisch dargestelltem, fein zerriebenem Jodidchlorid mit unterchloriger Säure; schneeweiße Flocken aus sd. Eg. oder W.; explodiert bei 204° mit heftigem Knall; wl. in sd. Eg. und W.

4-Nitro-2-tolyljodiniumverbindungen. Di-4-nitro-2-tolyljodiniumhydroxyd, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J \cdot OH)C_6H_3(CH_3)NO_2$, durch Einw. von Ag_2O auf äquimolekulare Mengen der mit W. zu einem dicken Brei angeriebenen Jodoso- und Jodoverb. Die Lsg. der reinen Base in W. reagiert nur schwach alkal. — Chlorid, $C_{14}H_{13}O_4N_2J \cdot Cl$, feine Nadeln beim Eindampfen der Lsg.; F. ca. 140° . — Bromid, $C_{14}H_{13}O_4N_2J \cdot Br$; flockige, weiße M.; zers. sich bei ca. 145° ; l. in HBr , fällt auf Zusatz von W. aus dieser Lsg. z. T. wieder amorph aus. — Jodid, $C_{14}H_{13}O_4N_2J \cdot J$, amorph, schwach gelber Nd., aus der Base und KJ ; zers. sich bei 113° unter Jodentwicklung; kleine Nadeln aus sd. A. (etwas zers.); färbt sich am Lichte braun. — Nitrat, $C_{14}H_{13}O_4N_2J \cdot NO_3$; weiße Nadeln; F. 147° ; sl. in W. — Primäres Sulfat, $C_{14}H_{13}O_4N_2J \cdot HSO_4$, weiße Nadeln; F. 165° ; sl. in W. — Pyrochromat, $(C_{14}H_{13}O_4N_2J)_2 \cdot Cr_2O_7$, orangegelb, amorph, nicht umkrystallisierbar; explodiert gegen 128° . — Platinchloridverb.; dünne, gelbe Blättchen; Zersetzungspunkt 180° .

4-Nitro-2-tolylphenyljodiniumhydroxyd, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J \cdot OH)C_6H_5$, durch Behandeln von 2-Jodo-4-nitrotoluol und Jodosobenzol mit Ag_2O und W.; die Lsg. reagiert stark alkal. — Chlorid, $C_{13}H_{11}O_3NJ \cdot Cl$, aus 4-Nitro-2-tolyljodidchlorid, Hg -Diphenyl und W.; kleine, weiße Nadeln, F. 183° . — Bromid, $C_{13}H_{11}O_3NJ \cdot Br$, gelbliche Flocken; F. 165° . — Jodid, $C_{13}H_{11}O_3NJ \cdot J$, hellgelbes, amorphes Pulver; zers. sich bei 131° ; Nadeln aus sd. A. (etwas zers.). — Perjodid, $C_{13}H_{11}O_3NJ_2$, durch Behandeln des Jodids in A. mit einer konz. alkoh. Jodlsg.; tief dunkelbraune Prismen; F. 50° ; wird an der Luft heller durch Zers. — Nitrat, $C_{13}H_{11}O_3NJ \cdot NO_3$, kleine, weiße Prismen; F. ca. 167° unter Aufbrausen. — $C_{13}H_{11}O_3NJ \cdot HSO_4$, kleine, weiße Prismen; F. 142° . — Pyrochromat, $(C_{13}H_{11}O_3NJ)_2 \cdot Cr_2O_7$, eigelbes Pulver; läßt sich nicht aus W. umkrystallisieren; F. $137-138^\circ$ unter schwacher Explosion. — $(C_{13}H_{11}O_3NJ \cdot Cl)_2 \cdot HgCl_2$, kleine, weiße Nadeln aus W.; F. 157° unter Zers. — $(C_{13}H_{11}O_3NJ \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$, geibrote Prismen aus W., F. 175° unter Zers. — o-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumhydroxyd, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J \cdot OH)C_6H_4 \cdot CH_3$, aus Jodonitrotoluol, o-Jodosotoluol und feuchtem Ag_2O . — $C_{14}H_{13}O_3NJ \cdot Cl$, kleine Nadeln, F. 170° . — $C_{14}H_{13}O_3NJ \cdot Br$, feine, glänzende Nadeln aus W.; F. 151° . — $C_{14}H_{13}O_3NJ \cdot J$, hellgelb, mikrokristallinisch aus sd. W.; zers. sich bei 116° . — $(C_{14}H_{13}O_3NJ)_2 \cdot Cr_2O_7$, oranger Nd.; unl.; explodiert bei 136° , ohne zu schm. — $(C_{14}H_{13}O_3NJ \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$, dünne, goldglänzende Blättchen; F. 158° . — $(C_{14}H_{13}O_3NJ \cdot Cl)_2 \cdot HgCl_2$, derbe Nadeln; F. 168° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2077—83. 27/6. [12/6.] Freiburg i. B.) JOST.

P. Lemoult, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der organischen Verbindungen. III. Azoxyverbindungen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1907. I. 338.) Zu berichtigen ist folgendes. Die Größe φ besitzt bei den Azoxyverb. den Wert —28. Die experimentell gefundene Verbrennungswärme des m-Azoxytoluidins beträgt bei konst. Druck 1912,5, bei konst. Vol. 1911,7 Cal., die Bildungswärme +40,3 Cal. (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 184—90. Juni.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Benda und Robert Kahn, *Über einige Homologe und Derivate der Arsanilsäure.* (I. Mitteilung.) Vff. sehen sich durch die Mitteilung von O. und

R. ADLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 931; C. **1908**. I. 1688), die einen Teil der schon vor längerer Zeit von ihnen dargestellten Verb. behandelt, zu vorliegender Veröffentlichung veranlaßt. — Die Vers. über die allgemeinere Anwendbarkeit der Rk. von BÉCHAMP (C. r. d. l'Acad. des sciences **56**. I. 1172) führten zu dem Ergebnis, daß außer den Homologen mit unbesetzter Parastellung auch andere Anilinderivate bei Behandlung mit Arsensäure in substituierte Arsanilsäuren übergeführt werden können, die sich der Muttersubstanz (vergl. EHRLICH und BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3292; C. **1907**. II. 898) aufs genaueste anschließen. — p-Toluidin liefert bei Einw. von Arsensäure eine arsenhaltige Verb., die wahrscheinlich der Stilbenreihe angehört, von interessanter physiologischer Wrkg., über die EHRLICH an anderer Stelle berichten wird. — Bei der B. der Arsanilsäure entstehen immer als zweites Prod. sekundäre Arsinsäuren, also arom. Kakodylsäuren (Diaminodiarylarsinsäuren) von der allgemeinen Formel $(\text{NH}_2 \cdot \text{Ar})_2 \text{AsO} \cdot \text{OH}$, über die später berichtet werden soll.

Die Darst. der primären Arsinsäuren geschieht durch langsames Erwärmen eines Gemenges aus Arsensäure u. Base auf 170–200°, die Reinigung über die Na-Salze. Letztere sind weiße Substanzen, denen die Konstitution primärer Salze, $\text{R} \cdot \text{AsO} < (\text{OH})$ (ONa) zukommt. Sie krystallisieren wie die Muttersubstanz mit wechselnden Mengen Krystallwasser und sind sl. in W., swl. in A. und anderen organischen Lösungsmitteln. Durch Neutralisieren ihrer ws. Lsgg. mit einem Äquivalent S. erhält man die freien SS. als weiße, krystallisierte Ndd., die im allgemeinen in W. schwerer l. sind als die Arsanilsäure u. sich aus sd. W. umkrystallisieren lassen; sie sind ll. in SS., kaustischen und kohlen-sauren Alkalien, wl. in A., l. in Methylalkohol u. kaum l. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Alle neu dargestellten SS. unterscheiden sich von der Arsanilsäure durch scharfe FF.; ihrer chemischen Natur nach sind sie ihr sehr ähnlich; sie zeigen alle Rkk. der primären Arsinsäuren, bilden weiße, in HNO_3 l. Ag-Salze, scheiden bei der Einw. von Magnesiainischung oder CaCl_2 auf ihre ammoniakal. Lsgg. erst beim Erhitzen die entsprechenden weißen Salze ab. Außerdem zeigen alle die Funktionen einer freien NH_2 -Gruppe; ihre Diazoverbb. können mit Aminen u. Phenolen zu alkalilösl. Azofarbstoffen kombiniert werden; die Diazogruppe ist leicht durch OH und Halogen ersetzbar. Die Methylhomologen können in Form ihrer Acylverb. zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert werden, worüber später berichtet werden soll.

1-Methyl-2,5-arsanilsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NAs} = \text{CH}_3 \cdot (1) \cdot \text{C}_6\text{H}_4[\text{NH}_2(2)] \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2(5)$; aus Arsensäure und o-Toluidin; hexagonale Prismen aus W., F. 195°. — *1-Methyl-3,6-arsanilsäure*, $\text{CH}_3(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{NH}_2(3)] \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2(6)$; aus Arsensäure u. m-Toluidin; vierseitige Säulen aus W., F. 180°. — *1,4-Dimethyl-2,5-arsanilsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NAs} = (\text{CH}_3)_2(1,4) \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{NH}_2(2)] \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2(5)$; aus Arsensäure und p-Xylidin; aus W. sechsseitige Platten + 1 Mol. Krystallwasser, das langsam im Vakuum über P_2O_5 , rasch beim Erhitzen im Vakuum auf 110° abgegeben wird; F. der wasserfreien Substanz 215°. — *1-Naphthylamin-4-arsinsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NAs} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$; aus Arsensäure und α -Naphthylamin; aus W. Prismen und Säulen, F. 175°. — *2-Chlor-1,4-arsanilsäure*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NClAs} = \text{NH}_2(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(2) \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2(4)$; aus Arsensäure u. o-Chloranilin; weiße Krystalle, F. 305°. — Die Acetylverb. dieser Verb. erhält man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Na-Salze oder aus den freien Säuren mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. H_2SO_4 . Sie bilden weiße Krystallpulver, sind l. in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien, unl. in verd. SS., nicht sehr ll. in sd. W. u. Methylalkohol, noch schwerer in A. u. den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; sie lassen sich aus h. W. umkrystallisieren, schmelzen beim Erhitzen auf höhere Temp. nicht und zers. sich nach Dunkel-färbung meist plötzlich bei ziemlich hohen Temp. — *1-Methyl-2,5-acetarsanilsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NAs} = \text{CH}_3(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_4[(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)(2)] \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2(5)$; spröde Nadeln und

Säulen aus W.; bräunt sich von 260° ab u. zers. sich bei 306° unter Aufschäumen — *1-Methyl-3,6-acetarsanilsäure*, $C_9H_9O_4Na$; Prismen aus W.; färbt sich von 240° ab dunkel, ist bei 350° noch nicht völlig zers.; im W. leichter l. als die vorher beschriebene S. — *1,4-Dimethyl-2,5-acetarsanilsäure*, $C_{10}H_{14}O_4Na$, aus W. Prismen u. Säulen; bräunt sich von 240° ab, zers. sich bei 278° unter Aufschäumen. — *o-Kresolarsäure*, $C_7H_5O_4As = CH_3(1) \cdot C_6H_3(OH)(2) \cdot AsO(OH)_2(5)$. B. durch Diazotieren von 1-methyl-2,5-arsanilsäurem Na in W. mit Natriumnitrit und H_2SO_4 und Zers. der Lsg. der Diazoverb. bei Ggw. von etwas Tierkohle mit Wasserdampf; ll. in h. W., A., Methylalkohol, Aceton, Eg, fixen und kohlensauen Alkalien; wl. in CS_2 , Bzl. und Essigester, swl. in Ä., Chlf. u. Lg.; aus W. weiße Säulen u. Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. F. 180° (wasserfrei 222°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1672 bis 1678. 23/5. [11/5.] Frankfurt a. M. Lab. von L. CASSELLA & Co. u. Chem. Abt. des GEORRG SPEYER-Hauses.) BUSCH.

A. Bertheim, *Diazophenylarsinsäure und ihre Umwandlungsprodukte*. Die früher (BÄRLICH u. BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3297; C. 1907. II. 898) dargestellte Diazophenylarsinsäure unterliegt in normaler Weise den typischen Diazospaltungen. Mit Hilfe derselben gelangt man einerseits zur Phenylarsinsäure selbst, andererseits zu p-substituierten Phenylarsinsäuren. Die im folgenden beschriebenen Arsinsäuren, die zum Teil schon bekannt, aber nur auf umständliche Weise erhältlich waren, können nach dem vorgedachten Verf. leicht und in beliebiger Menge bereitet werden.

p-Oxyphenylarsinsäure (Phenolarsinsäure), $HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$; B. durch Diazotieren von p-Aminophenylarsinsäure in W. + H_2SO_4 mit Nitrit in wss. Lsg. bei 0° unter kräftigem Turbinieren und Verkochen der filtrierten Diazolsg. bei ca. 70°; Ausbeute an Na-Salz, $C_6H_5NaAsO_4$, 70% und darüber; aus 2 Vol. A. + 1 Vol. W. umkrystallisiert, bildet es verfilzte, weiße Nadelchen, die in W. ll. sind mit neutraler Rk. und meist $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 100° abgegeben wird. Da die S. in W. ll. ist, gibt die wss. Lsg. des Na-Salzes mit Mineralsäure keinen Nd. Mit Bromwasser entsteht Tribromphenol; mit $FeCl_3$ tritt keine Färbung ein. — *p-Äthoxyphenylarsinsäure (Phenetylarsinsäure)*, $C_8H_{11}O_4As = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. B. durch Zufügung von Äthylnitrit unter Eiswasserkühlung zu der Lsg., die man erhält, wenn man p-Aminophenylarsinsäure mit absol. A. übergießt und mit gasförmiger HCl behandelt, und vorsichtiges Erhitzen nach $\frac{1}{2}$ —1stdg. Stehen. Ausbeute an roher S. ca. 65% der Theorie; bei Verwendung von 96%ig. A. sinkt sie sehr stark. Aus W., unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, weiße Prismen; sie ist identisch mit der von MICHAELIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 52 [1887] und LIEBIGS Ann. 320. 299; C. 1902. I. 920) dargestellten Phenetylarsinsäure. Im Gegensatz zu MICHAELIS, der den F. zu 209—210° angibt, beobachtete Vf., daß er infolge Anhydrierung der S. je nach der Art des Erhitzens bedeutend variiert; beim Einbringen der Substanz in den ca. 175° h. Schmelzkolben und raschem Erhitzen schm. die S. nach vorherigem Erweichen bei 185° unter starkem Aufsieden und unmittelbar darauf folgendem Erstarren der Schmelze. Ein zweiter F. bei höherem Erhitzen bis auf 245° wurde nicht beobachtet.

Phenylarsinsäure, $C_6H_5 \cdot AsO_3H_2$. Der Ersatz der Diazogruppe durch H unter B. dieser S. gelang nach dem Verf. von MAI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 162; C. 1902. I. 416), indem die Diazolsg. bei niedriger Temp. in eine Lsg. von techn. Natriumbypophosphit und HCl + W. eingetragen und dann weiter verarbeitet wurde (cf. Original). Ausbeute ca. 50% der Theorie. Das Prod. ist identisch mit der von LA COSTE und MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 201. 203 [1880]) erhaltenen S.; aus W. umkrystallisiert, schm. sie nach vorhergehendem Erweichen bei 158—162° unter Anhydrierung. — *p-Chlorphenylarsinsäure*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$; p-Amino-

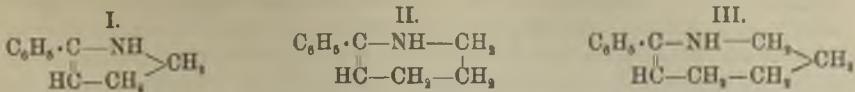
phenylarsinsäure, gel. in HCl (D. 1,12), wird bei 0° mit Nitritlsg. diazotiert, unter Abkühlen und Turbinieren Cu-Pulver zugefügt, bis keine N-Entw. mehr eintritt, die M. dann in W. gegossen, die Fl. durch Alkalizusatz neutralisiert, mit Kupferacetat versetzt u. das ausfallende Cu-Salz in das weiße Blättchen bildende Ba-Salz, $C_{12}H_{10}Cl_2As_2O_6Ba = [Cl \cdot C_6H_4AsO \langle \begin{smallmatrix} OH \\ O \end{smallmatrix} \rangle]_2Ba$, übergeführt. — *p*-Carboxyphenylarsinsäure (*Benzarsinsäure*), $COOH \cdot C_6H_4AsO_2H_2$; B. durch Diazotierung von *p*-Phenylarsinsäure, Eintragen der Diazolsg. in eine Cuprocyanürlsg. bei 70° und Verseifen der dabei entstandenen *p*-Cyanphenylarsinsäure. Ausbeute fast theoretisch; zur Reinigung wird die S. aus sd. W. und dann aus konz. HCl umkrystallisiert. Die Angabe von LA COSTE (LIEBIGS Ann. 208. 5 ff. [1881]) bezüglich des Verhaltens der S. bestätigt Vf., nur schmolz das durch Kochen der S. mit HJ u. rotem Phosphor resultierende *Benzarseniodür*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot AsJ_3$, konstant bei 172°, während jener 153° angibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1853—57. 13/6. [15/5.] Frankfurt a. M. Chem. Abtlg. des GEORG-SPEYER-Hauses.) BUSCH.

G. Bodman, *Über Isomorphie zwischen Salzen von Wismut und den seltenen Erden. m-Nitrobenzolsulfosaures Yttrium*, $(C_6H_4NO_2 \cdot SO_3)_2Y + 7H_2O$, und *m-nitrobenzolsulfosaures Wismut*, $(C_6H_4NO_2 \cdot SO_3)_2Bi + 7H_2O$, sind nach FLINK vollkommen isomorph, monoklin mit dem Achsenverhältnis 1,8667 : 1 : 2,4925, $\beta = 93^\circ 8'$ und nach HAMBERG optisch-positiv. (Akademisk Afhandling. Upsala 1906; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 106—7. 2/6. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

W. Suida, *Zur Kenntnis der Pikrate. Pikrinsäure und Anthranilsäure* verbinden sich beim Mischen der konz. wss. Lsgg. je nach den angewandten Mengen in 2 verschiedenen Verhältnissen. Verb. von 1 Mol. Pikrinsäure mit 1 Mol. Anthranilsäure, gelblichbraune, lange Prismen. Verb. von 1 Mol. Pikrinsäure mit 2 Mol. Anthranilsäure, scheidet sich unter noch nicht eruierten Bedingungen einmal wasserfrei in roten, kurzen, zugespitzten Krystallen, das andere Mal in wasserhaltigen $(C_{20}H_{11}O_{11}N_5 + 1,5H_2O)$, hellgelben, langen, sehr dünnen Nadeln ab. — Ebenso liefert Pikrinsäure mit 1 Mol. *p*-Toluidin eine Verb. in wenig farbkräftigen, bräunlichgelben Krystallen, mit 2 Mol. intensiv gelbe Krystalle. — Aus Anilin u. Pikrinsäure konnten unter gleichen Bedingungen nur die wenig farbkräftigen, gelblichbräunlichen Krystalle dargestellt werden. — Dagegen erhält man aus Pikrinsäure u. 1 Mol. α -Naphthylamin grüngelbe Nadeln, mit 2 Mol. α -Naphthylamin kupferrote Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1909—13. 13/6. [29/5.]) HÖHN.

S. Gabriel, *Über δ -Aminoketonderivate*. Im Gegensatz zum α -Aminoaceto- u. β -Aminopropiophenon zeigt das γ -Aminobutyrophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, wie Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1127; C. 1908. I. 1891) mitteilte, eine ausgesprochene Tendenz, durch Wasserabspaltung in eine cyclische Base, das α -Phenylpyrrolin (I.) überzugehen; es wurde nun (vgl. auch das folgende Ref.) versucht, wie sich die beiden homologen Aminoketone, das δ -Aminovalerophenon und das ϵ -Aminocaprophenon, unter den gleichen Bedingungen verhalten. Hierbei zeigte es sich, daß erstgenannte Base ebenfalls sehr leicht in das hexacyclische 2-Phenyltetrahydropyridin (II.) zu verwandeln ist, während die B. des entsprechenden Siebenringes III. nicht erreicht wurde. — Der γ -Phthaliminopropylmalonester, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC, H_5)_2$, spaltet bei etwa $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit HJ Äthyljodid u. gleichzeitig etwas CO_2 ab, so daß ein öliges Gemisch von Phthaliminopropylmalonsäure u. δ -Phthaliminovaleriansäure, $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot [CH_2]_4 \cdot COOH$, resultiert, aus welchem man letztere S. in größerer Menge (Ausbeute 40%)

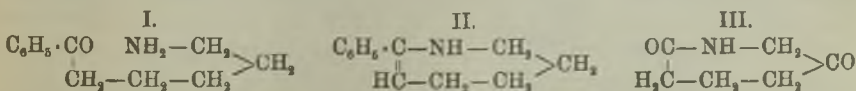
der Theorie) erhält, wenn man das Gemisch bis zum Aufhören der CO_2 -Entw. im



Cumoldampf auf ca. 168° erhitzt. Stäbchen u. Rechtecke aus 100 Tln. W.; F. 117° . — Ag-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NAg}$. Nadeln. — Das mittels PCl_5 gewonnene Chlorid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, krystallisierte aus PAe. in Blättchen vom F. $78\text{—}81^\circ$ und lieferte mit Bzl. bei Ggw. von AlCl_3 das δ -Phthaliminovalerophenon, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Stäbchen aus A.; F. $94\text{—}95^\circ$. — Als behufs Gewinnung des δ -Aminovalerophenons selbst die Phthalylverb. mit Eg. u. rauchender HCl 3 Stdn. im Xyldampf (ca. 138°) erhitzt und dann die mit Alkali frei gemachte Base mit Wasserdampf übergetrieben wurde, resultierte ein in W. mit alkal. Rk. l. Öl, das ähnlich den Oxazolinen einen petersilienähnlichen Geruch aufwies und sich als 2-Phenyltetrahydropyridin (II.) erwies. Bei starker Abkühlung erstarrt es zu bei ca. 18° wieder schm. Krystallen, die sich an der Luft allmählich gelb bis bräunlich färben und den Kp. $_{751.5} 275\text{—}277^\circ$ zeigen. — Chlorhydrat, Nadelchen und Stäbchen aus rauchender HCl ; F. $86\text{—}87^\circ$. — Pt-Salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_4$. Orangerote, sechsseitige Platten, die bei $191\text{—}192^\circ$ aufschäumen, dann wieder erstarren, um bei 202° sich in eine rotbraune, klare Schmelze zu verwandeln. — Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{N}_3$. Verästelte, gelbe Nadeln aus sehr verd. Lsg.; sintert von 160° ab u. schm. bei 181° zu einem blutroten Schaum. — Au-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$. Bei 110° sinternde und bei 118° zu einer trüben, rotbraunen Fl. schm. Krystalle. — Bei der Reduktion mit $\text{Sn} + \text{HCl}$, für welche man zweckmäßig direkt das bei der Phthalsäureabspaltung erhaltene rohe 2-Phenyltetrahydropyridinchlorhydrat verwendet, entsteht 2-Phenylpiperidin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ein Öl, das sich durch Wasseraufnahme rasch in das feste Hydrat $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ verwandelt. Krystalle von piperidinähnlichem Geruch, die im Exsiccator zerfließen, bei $60\text{—}61^\circ$ nach vorangehendem Sintern zu einer milchigen Fl. schm., bei höherem Erhitzen wasserfrei werden und dann unter 767 mm Druck bei $255\text{—}255,5^\circ$ überdestillieren; in viel W. mit alkal. Rk. l. — Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}$. Nadeln aus A. + Ä. F. $196\text{—}197^\circ$. — Pt-Salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_4$. Platten, die bei ca. 197° aufschäumen. — Au-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$. Gelbe Stäbchen; F. $159\text{—}160^\circ$. — Das Pikrat krystallisiert aus W. nur langsam in derben, kugeligen Krystallen, die bei $115\text{—}116^\circ$ zu einer trüben, bei $116\text{—}117^\circ$ zu einer klaren, gelben Fl. schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2010—14. 27/6. [6/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

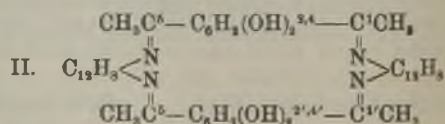
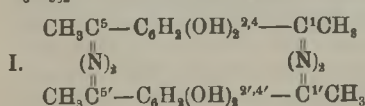
S. Gabriel und J. Colman, Über ein ϵ -Aminoketon. Aus den im voranstehenden Ref. angegebenen Gründen haben Vf. das ϵ -Aminoketon I. dargestellt u. versucht, es in den Siebenring II. zu verwandeln; die Wasserabspaltung trat jedoch nicht ein — sie war allerdings auch nicht allzu wahrscheinlich, nachdem GABRIEL u. MAASS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1269; C. **99**. I. 1285) gefunden hatten, daß die ϵ -Aminocaprinsäure nur sehr wenig glatt in das analog konstituierte Lactam III., das Cyclohexanonisoxim von WALLACH, zu verwandeln ist, während δ -Amino-



valeriansäure und γ -Aminobuttersäure fast quantitativ in Piperidon und Pyrrolidon übergehen. — Der δ -Phthaliminobutylmalonester, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, spaltete beim Kochen mit HJ neben $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auch CO_2 , so daß ein halbfestes Ge-

misch von δ -Phthaliminobutylmalonsäure und ε -Phthaliminocaprönsäure, $C_8H_4O_2$: $N \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$, erhalten wurde. Zur vollständigen Überführung in letztere Säure wurde es so lange im Cumoldampf (ca. 160°) erhitzt, als noch CO_2 entwich, worauf die Phthaliminocaprönsäure aus viel sd. W. als bei $107-107,5^\circ$ schm. Krystallpulver ausfiel. — Das mit PCl_5 dargestellte Chlorid der S. bildet bei etwa 60° fl. werdende Krystalle und liefert mit Benzol + $AlCl_3$ das ε -Phthaliminocaprophenon, $C_8H_4O_2$: $N \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Schief abgeschnittene Stäbchen oder Plättchen aus verd. A.; F. $90-91^\circ$. — Bei 3-stünd. Erhitzen mit Eg. + rauchender HCl — also unter denselben Bedingungen, unter welchen die analogen γ - und δ -Aminoketone direkt in die wasserärmeren Ringbasen übergehen — trat hier lediglich Abspaltung von Phthalsäure ein, und es resultierte das salzsaure ε -Aminocaprophenon, $C_8H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2$, HCl . Nadelchen aus A.; F. $153-154^\circ$. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{17}ON)_2 \cdot H_2PtCl_4$. Flache Plättchen; F. 213° unter Schäumen. — Die freie Base ist ein fettaminartig riechendes Öl; in viel W. mit alkal. Rk. l. und mit Wasserdampf flüchtig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2014—17. 27/6. [6/6.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Henry A. Torrey und H. B. Kipper, *Hydrazone aromatischer Oxyketone. Alkalinlösliche Phenole II.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 77; C. 1907. I. 959.) Die weiteren Unterss. der Vff. über alkalinlösliche Phenole erstrecken sich hauptsächlich auf Phenylhydrazone und ähnliche Derivate des Resacetophenons u. Resodiacetophenons. Von den untersuchten Verbb. erwiesen sich als in wässrigen Alkalien löslich: Das Phenylhydrazon des Resacetophenons, $C_6H_5[C(CH_3):NNHC_6H_5]^{1,2,4}$, Monophenylhydrazon des Resodiacetophenons, $C_6H_5[C(CH_3):NNHC_6H_5]^{1,2,4}(OH)_2^{3,4}(COCH_3)^5$, Semicarbazon des Resacetophenons, $C_6H_5[C(CH_3):NNH \cdot CONH_2]^{1,2,4}(OH)_2^{3,4}$, Phenylhydrazon des Nitroresacetophenons, $C_6H_5[C(CH_3):NNHC_6H_5]^{1,2,4}(OH)_2^{3,4}(NO_2)$ (?), das Monoazinderivat des Resodiacetophenons, $(CH_3CO)^{1,2,4}(OH)_2^{3,4}C_6H_5 \cdot C^5(CH_3) : N-N : C^5(CH_3) \cdot C_6H_5(OH)_2^{3,4}(COCH_3)^{1,2}$, Bisazinderivat des Resodiacetophenons (I). — In wässrigen Alkalien unlöslich sind: Das Phenylhydrazon des Päonols, $C_6H_5[C(CH_3):NNHC_6H_5]^{1,2,4}(OH)(OCH_3)^4$, Phenylhydrazon des Resacetophenon-4-monoenzoats, $C_6H_5[C(CH_3):NNHC_6H_5]^{1,2,4}(OH)^2OCOC_6H_5^4$, Phenylhydrazon des Resacetophenon-4-monoacetats, $C_6H_5[C(CH_3):NNHC_6H_5]^{1,2,4}(OH)^2(OCOCH_3)^4$, Phenylhydrazon des Resodiacetophenonmonoacetats, $C_6H_5[C(CH_3):NNHC_6H_5]^{1,2,4}(OH)^2OCOC_6H_5^4$, $(COCH_3)^5$, Phenylhydrazon des Resodiacetophenonmonobenzoats, $C_6H_5[C(CH_3):NNH \cdot C_6H_5]^{1,2,4}(OH)^2OCOC_6H_5^4(COCH_3)^5$, Bisphenylhydrazon des Resodiacetophenons, $C_6H_5 \cdot [C(CH_3):NNHC_6H_5]_2^{1,2,4}(OH)_2^{3,4}$, Bisphenylhydrazon des Resodiacetophenonmonomethyläthers, $C_6H_5[C(CH_3):NNHC_6H_5]_2^{1,2,4}(OH)^2(OCH_3)^4$, Bisphenylhydrazon des Dibenzo-resorcins, $C_6H_5[C(C_6H_5):NNHC_6H_5]_2^{1,2,4}(OH)_2^{3,4}$, Bisphenylhydrazon des Dibenzo-hydrochinons, $C_6H_5[C(C_6H_5):NNHC_6H_5]_2^{1,2,4}(OH)_2^{3,5}$, Bis-p-bromphenylhydrazon des Resodiacetophenons, $C_6H_5[C(CH_3):NNHC_6H_4Br]_2^{1,2,4}(OH)_2^{3,4}$, Kondensationsprod. aus Benzidin und Resodiacetophenon (II), Dianilidomonoazinderivat des Resodiacetophenons, $C_6H_5 \cdot (OH)_2^{3,4}[C(CH_3):NC_6H_5]^{1,2,4} \cdot C^5(CH_3) : N_2 : C^5(CH_3) \cdot C_6H_5(OH)_2^{3,4}[C(CH_3):NC_6H_5]^{1,2}$, Bisphenylhydrazon des Monobromresodiacetophenons, C_6H_4Br (?) $(OH)_2^{3,4}[C(CH_3):NNH \cdot C_6H_5]_2^{1,2}$.



Die Unlöslichkeit dieser Verbb. in wss. Alkalien hängt davon ab, daß erstens die freie OH-Gruppe sich in o-Stellung zu einer großen Seitenkette, wie $-C(CH_3):NNHC_6H_5$ befindet, und daß zweitens substituierende Gruppen im Kern, wie OCH_3 , $OCOC_6H_5$ etc. vorhanden sind. Wenn die den Keton-O substituierende basische

Gruppe klein ist, wie beim Bisazin des Resodiacetophenons so ist die Verb. löslich. Durch die Einführung einer schwach negativen Gruppe, wie Br in den Kern wird die Löslichkeit in Alkali nicht beeinflusst, das Bisphenylhydrazon des Bromresodiacetophenons ist, wie die Br-freie Verb. unl. Die Alkaliunlöslichkeit dieser Verbb. läßt sich bisher nicht in erschöpfender Weise erklären. Die Annahme der B. eines inneren Salzes ist bei vielen der Verbb. ausgeschlossen, und auch für die Annahme einer abweichenden chinoiden Struktur (vgl. die frühere Mitteilung) haben sich keine Anhaltspunkte gewinnen lassen. Auffallend ist, daß alle diese in wässrigen Alkalien unl. Verbb. sich in alkoholischen Alkalien sehr leicht lösen und unverändert aus diesen Lsgg. durch Mineralsäuren gefällt werden können.

Im Verlauf dieser Unterss. wurden einige Fälle sterischer Hinderung beobachtet, besonders bei der *Einw. von Phenylhydrazin auf Resodiacetophenondiäcetat und -dibenzoat*. Wirken 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Resodiacetophenondiäcetat ein, so entsteht nicht das Bisphenylhydrazon des Diäcetats, sondern das Monophenylhydrazon des Monoäcetats. Eine Acetylgruppe wird abgespalten und konnte als Acetylphenylhydrazin aus den Mutterlaugen isoliert werden. Läßt man mehr als 4 Mol. Phenylhydrazin auf das Diäcetat einwirken, so werden beide Acetylgruppen abspalten, und es entsteht *Resodiacetophenonbisphenylhydrazon*. Genau entsprechend verläuft die Einw. beim Dibenzoat. Die frühere Angabe (l. c.), daß bei *Einw. von Phenylhydrazin auf Resacetophenondibenzoat* das Phenylhydrazon des Dibenzoats (F. 183°) gebildet werde, ist irrtümlich. Die entstandene Verb. ist das *Phenylhydrazon des Resacetophenonmonobenzoats*. Beim *Benzoylieren von Resacetophenonphenylhydrazon* nach SCHOTTEN-BAUMANN wird auch bei Anwendung von mehr als 2 Mol. C_6H_5COCl nur eine Benzoylgruppe eingeführt. Die der großen Seitenkette benachbarte OH-Gruppe ist vor der Einw. des Reagens geschützt. Bei der *Einw. von Phenylhydrazin auf Resodiacetophenondimethyläther* in A. konnte überhaupt kein Hydrazon erhalten werden.

Am Schluß ihrer Abhandlung beschreiben Vf. die *Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf Resorvin- und Hydrochinondiäcetat* bei Ggw. kondensierender Agenzien, wie $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$. In keinem Falle gelang es, die Nitrobenzoylgruppe direkt in den Kern einzuführen, immer wurden eine oder beide Acetylgruppen durch die Nitrobenzoylgruppe ersetzt. Dieser Ersatz wird wenigstens zum Teil durch die größere Flüchtigkeit des Acetylchlorids gegenüber der des Nitrobenzoylchlorids bedingt. Ähnliche Umsetzungen sind schon wiederholt beobachtet worden.

Experimentelles. (Konstitutionsformel siehe in theoretischen Teil.) *4-Monomethyläther des Resacetophenonphenylhydrazons*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. B. aus Resacetophenonphenylhydrazon bei 8-stünd. Schütteln mit etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat in alkal. Lsg. F. 108°, unl. in NH_3 und wss. Alkalien. Ist identisch mit dem Phenylhydrazon des Päonols (das zum Vergleich dargestellt wurde) und enthält deshalb die CH_3O -Gruppe in p-Stellung zur Seitenkette. — *Phenylhydrazon des Resacetophenonmonobenzoats*, $C_{21}H_{18}O_2N_2$, entsteht aus dem Phenylhydrazon des Resacetophenons bei 7-tägigem Stehen mit 2 Mol. Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur. F. 181—182°, l. in Bzl., Eg., unl. in k. wss. Alkalien, wird aber beim Erwärmen verseift. Die Verb. ist identisch mit der früher (l. c.) durch Einw. von Phenylhydrazin auf Resacetophenondibenzoat erhaltenen u. irrtümlich als Phenylhydrazon des Dibenzoats beschriebenen Verb. Ihre Verbrennung bereitete große Schwierigkeiten, die nur dadurch beseitigt werden konnten, daß die Substanz mit feinem Kupferoxyd gemischt, das Rohr vor Beginn der Verbrennung mit einer an N reichen, an O armen Atmosphäre gefüllt und sehr langsam verbrannt wurde. — *Phenylhydrazon des Resacetophenonmonoäcetats*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. B. Resacetophenonmonoäcetat wird in h. verd., etwas Essigsäure enthaltendem A. mit etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin behandelt, F. 127—128°, l. in A., wl. in Ä., Chlf., unl. in

Bzl., löst sich in wss. Alkalien, wahrscheinlich unter Verseifung des Acetylradikals. Entsprechend wurde *Mononitroresacetophenonphenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, dargestellt. Dunkelrote Krystalle (aus A. + Essigsäure), F. 232–234°, etwas l. in Bzl. mit bräunlicher, in h. A., Chlf., Eg. mit rötlicher Farbe, l. in wss. Alkalien. — *Resacetophenonsemicarbazon*, $C_9H_{11}O_3N_3$, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 214–220°, l. in A., Ä., h. Bzl., Chlf., l. in NH_3 und wss. Alkalien.

2,4-Dioxy-1,5-diacetophenonbisphenylhydrazon (*Resodiacetophenonbisphenylhydrazon* (vgl. l. c.). Es hat sich herausgestellt, daß auch bei Anwendung von viel überschüssigem Phenylhydrazin neben dem Bisphenylhydrazon wechselnde Mengen des Monophenylhydrazons gebildet werden, u. daß solche Gemische bei 230° schm. Durch wss. NaOH wird dem Gemisch nur das Monophenylhydrazon entzogen, und das zurückbleibende Bisphenylhydrazon schm. dann bei 291° (aus Oxalsäureester, Anilin, Aceton oder A.). Das *Monophenylhydrazon des Resodiacetophenons* (*2,4-Dioxy-1,5-diacetophenonmonophenylhydrazon*), $C_{16}H_{16}O_3N_2$, erhält man, wenn man etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin auf Resodiacetophenon einwirken läßt, das Hydrazon in 10%ig. NaOH löst und mit HCl fällt. Hellgelbe Nadeln (aus Brombenzol), gelbe, tetragonale Platten (aus Aceton), F. 233°, l. in NH_3 und wss. Alkalien mit gelber Farbe, l. in Essigsäure, wl. in A, Chlf., Bzl., ll. in h. Aceton, Essigester. — *Bisphenylhydrazon des Resodiacetophenonmonomethyläthers*, $C_{23}H_{24}O_2N_4$, entsteht aus dem Äther bei kurzem Erwärmen mit etwas mehr als 2 Mol. Phenylhydrazin in A. Lange, durchscheinende Nadeln (aus Bzl.), F. 245–246° (unter Zers.), unl. in wss. Alkalien. Auf Resodiacetophenondimethyläther wirkt Phenylhydrazin nicht ein. — *Resodiacetophenonacetat* (*1,5-Diacetophenon-2,4-diacetat*), $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_5(COCH_3)_2^{1,5}(OCOCH_3)_2^{2,4}$. B. Eine Lsg. von 5 g Resodiacetophenon in 30 g Essigsäureanhydrid kocht man 2 Stdn. lang unter Rückfluß. Farblose Nadeln (aus A.), hexagonale Platten (aus Bzl.), F. 120°, ll. in Chlf., h. A., Bzl. — *Resodiacetophenondibenzoat* (*1,5-Diacetophenondibenzoat*), $C_{24}H_{18}O_6 = C_6H_5(COCH_3)_2^{1,5}(OCOC_6H_5)_2^{2,4}$. B. 5 g Resodiacetophenon löst man in 30 g warmem Pyridin, kühlt mit Eiswasser und fügt unter beständigem Schütteln etwas mehr als 2 Mol. Benzoylchlorid in kleinen Mengen hinzu. F. 118–119° (aus A.), l. in Bzl., A., Chlf., Eg. Wird durch Kochen mit 10%ig. NaOH leicht verseift. — *Monophenylhydrazon des Resodiacetophenonmonoacetats* (s. o.), $C_{16}H_{18}O_4N_2$, durchscheinende Platten (aus Benzol), weiße Nadeln (aus A.), F. 191–192°, ll. in h. Bzl., h. A., wl. in der Kälte, l. in Eg., l. in k. wss. NaOH, beim Erwärmen mit NaOH wird es zum Resodiacetophenonmonophenylhydrazon (F. 233°) verseift. — *Monophenylhydrazon des Resodiacetophenonmonobenzoats*, $C_{23}H_{20}O_4N_2$, farblose Prismen (aus A.), F. 214–215°, l. in h. A., Bzl., Chlf., unl. in NH_3 u. wss. Alkalien. Beim Erwärmen mit Alkali tritt leicht Verseifung ein. — *Resodiacetophenonbis-p-bromphenylhydrazon*, $C_{22}H_{20}O_2N_4Br_2$, entsteht aus Resodiacetophenon und 2 Mol. p-Bromphenylhydrazin beim Kochen in A., hellgelbe Nadeln (aus Aceton), F. 270–271° unter Zers., ll. in h. Nitrobz., Anilin, Brombz., unl. in A., Bzl., Chlf., Lg., Amylalkohol, wl. in h. Eg., Essigester, unl. in NH_3 und wss. Alkalien.

Kondensationsprod. aus Resodiacetophenon u. Benzidin, $C_{44}H_{56}O_4N_4$ (II). B. Eine alkoh. Lsg. von Resodiacetophenon versetzt man mit einer h. alkoh. Lsg. von 2 Mol. Benzidin u. kocht ca. 1 Stde. lang unter Rückfluß. Es scheiden sich gelbe Krystalle aus, die noch heiß abfiltriert werden. F. oberhalb 300° (aus Anilin), unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in h. Anilin, Brombz., Nitrobz. Wird durch NH_3 nicht zers., langsam wird es durch h. Essigsäure und beim Kochen mit 10%ig. NaOH zers., HCl verseift schnell. Aus der alkoh. Mutterlauge des Kondensationsprod. scheiden sich beim Abkühlen gut ausgebildete gelbe Nadeln aus, die ein *Additionsprod. aus 1 Mol. Benzidin u. 4 Mol. Resodiacetophenon*, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 4C_{10}H_{10}O_2$, darstellen. Sie schm. langsam bei 182–185° unter Zers. u. werden beim

Stehen mit wss. NH_3 oder Eg. zers. Bei mehrstünd. Kochen der alkoh. Lsg. entsteht als gelber Nd. das hochschm. Kondensationsprod. — *Monoazinderivat des Resodiacetophenons*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. B. Eine Lsg. von Resodiacetophenon in wss. A. (1:1) versetzt man mit bedeutend mehr als 2 Mol. Hydrazinchlorid und der dem Chlorid äquivalenten Menge Natriumacetat und kocht am Rückflußkühler. Der sich ausscheidende dicke gelbe Nd. wird mit W. und A. gewaschen und durch Fällen der alkal. Lsg. mit HCl gereinigt. Schm. nicht unterhalb 300° , unl. in niedrig sd. organ. Lösungsmitteln, l. in h. Nitrobenz., Anilin, l. in wss. NaOH . Beim Erhitzen auf $240\text{--}260^\circ$ färbt es sich hellrot, wird aber beim Erkalten wieder gelb. Läßt man Hydrazin auf Resodiacetophenon bei Gegenwart von NaOH (an Stelle von Natriumacetat) einwirken, so wird das *Bisazinderivat des Resodiacetophenons*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ (I.), gebildet. Es wird aus der alkal. Lsg. durch HCl ausgefällt. Gleicht dem Monoazinderivat in seinen Eigenschaften. Beim Erhitzen auf 150° beginnt die rote Modifikation aufzutreten, die bedeutend dunkler im Ton ist, als die des Monoazinderivats. Erhitzt man das Monoazinderivat mit Anilin, so findet eine weitere Kondensation mit den beiden freien CO -Gruppen statt, und es entsteht ein *Dianilinmonoazinderivat des Resodiacetophenons*, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4$, das in wss. Alkalien unl. ist. — Bei der *Einw. von Brom auf Resodiacetophenon* ist es schwierig, reine Prodd. zu erhalten. Ein *Monobromresodiacetophenon*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}$, das wahrscheinlich das Br im Ring enthält, entsteht, wenn äquimolekulare Mengen Resodiacetophenon u. Br bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleiben, bis die HBr -Entw. aufhört (6 bis 8 Stdn.). Weißes, kristallinisches Prod., das auch nach häufigem Umkrystallisieren (aus Chlf. + A) unscharf, bei $197\text{--}202^\circ$, schm. Bei Einw. von 2 Mol. Phenylhydrazin auf eine alkoh. Lsg. dieses Monobromderivats entsteht *Bromresodiacetophenonbisphenylhydrazon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}$, hellgelbe Krystalle (aus Chlf.), F. 215 bis 220° , wl. in h. Bzl., fast unl. in A., Ä., unl. in k. 10% ig. NaOH , beim Erwärmen wird Phenylhydrazin abgespalten.

Hydrochinonmonoacetatmono-m-nitrobenzoat, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_3)(\text{OCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$, entsteht, wenn 2 Mol. m-Nitrobenzoylchlorid bei $130\text{--}140^\circ$ auf 1 Mol. Hydrochinondiäacetat bei Ggw. von wasserfreiem AlCl_3 einwirken. F. 113° (aus A.), ll. in h. A., Bzl., unl. in k. wss. Alkalien, zll. beim Erwärmen. Der in A. unl. Anteil des Reaktionsprod. besteht aus *Hydrochinondi-m-nitrobenzoat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$, weiße Nadelchen (aus Essigsäureanhydrid), F. 268° , unl. in den meisten der gebräuchlichen organ. Lösungsmittel, l. in Essigsäureanhydrid, ll. in h. Nitrobenzol, l. in Oxalsäurediäthylester. Durch alkoh. KOH wird es langsam verseift. Wurde auch aus Hydrochinon durch Kondensation mit 2 Mol. m-Nitrobenzoylchlorid oder freier m-Nitrobenzoesäure bei Ggw. von POCl_3 erhalten. Nach entsprechenden Methoden erhält man *Resorcindi-m-nitrobenzoat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$, F. 172° (aus Nitrobenzol). Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei dem entsprechenden Hydrochinonderivat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 836—61. Mai. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Henry A. Torrey und C. M. Brewster, *Die Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf Resacetophenon*. TORREY und KIPPER (vgl. das vorst. Ref.) haben darauf hingewiesen, daß bei Einw. von Nitrobenzoylchlorid auf Resorcindiäacetat und Hydrochinondiäacetat die Acetylgruppen durch Benzoylgruppen ersetzt werden. Noch bemerkenswerter ist die von den Vff. ermittelte Tatsache, daß auch die an den Kern gebundene Acetylgruppe abgespalten wird, wenn man 2 Mol. *Resacetophenon* mit 1 Mol. *Phthalsäureanhydrid* bei Ggw. eines wassererziehenden Mittels, wie ZnCl_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , erhitzt. Dabei bildet sich *Fluorescein*, das durch Überführung in das Diacetat, Dichlorid und Eosin identifiziert wurde. Die bei der Rk. sich abspaltende Essigsäure konnte durch den Geruch, die FeCl_3 - und Essigeste-

probe nachgewiesen worden. Daß die B. des Fluoresceins nicht auf der intermediären B. von Resorcin beruht, scheint daraus hervorzugehen, daß beim Erhitzen von Resacetophenon mit konz. H_2SO_4 der Geruch nach Essigsäure nicht auftritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 862—63. Mai.) ALEXANDER.

Eng. Grandmougin und Julien Guisan, *Notiz über einige Azoderivate der Salicylsäure*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3450; C. 1907. II. 1505.) Unters. einer Reihe von Azofarbstoffen mit Salicylsäure als Komponente. — *p-Nitrobenzozosalicylsäure*, F. 256°; die Konstitution folgt aus der B. von Aminosalicylsäure und p-Phenylendiamin bei der Reduktion mit Na-Hydrosulfit in h. wss. Lsg. Das Na-Salz ist als *Alizarin gelb R*, *Xanthochromin* u. *Terra-Cotta R* (GEIGY) im Handel. — Ähnliche Eigenschaften hat die *p-Nitrobenzozazo-m-kresotinsäure*, die etwas röttere Nuancen färbt. — *o-Toluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{13}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$; braungelbe Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 191°. Die *Acetylverb.* bildet hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 145°. — *m-Toluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{13}O_3N_2$, gelbe Krystalle (aus A. oder Eg.), F. 208°. *Acetylverb.*, F. 155°. — *p-Toluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{13}O_3N_2$, braungelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 214°. Das Na-Salz ist das *Flavazol* des Handels. *Acetylverb.*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$, hellgelbe Krystalle, F. 159,5°. — *m-Nitrotoluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{11}O_6N_3 = CH_3(NO_2)C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)CO_2H$, aus diazotiertem m-Nitro-p-toluidin und Salicylsäure in alkal. Lsg.; gelbe Nadeln (aus A.), F. 242°. *Acetylverb.*, $C_{16}H_{13}O_6N_3$, große, gelbe Krystalle, F. 171°. — *o-Nitrotoluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{11}O_6N_3$, aus o-Nitro-p-toluidin; braune Nadeln, F. 210°; entsteht auch durch Nitrierung der p-Toluolazosalicylsäure mit konz. H_2SO_4 und Salpeter. Im Handel als *Persisch Gelb* (GEIGY). Durch Reduktion mit Hydrosulfit entsteht ein Triazolderivat. *Acetylverb.*, braungelbe Nadeln, F. 180°. — *p-Acetaminobenzozosalicylsäure*, $C_{15}H_{15}O_4N_3 = CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)CO_2H$, mit Acetyl-p-phenylendiamin dargestellt; bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver (aus Eg.), F. 245° unter Zers. *Diacylverb.*, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 200° unter Zers. — Durch Verseifung mit konz. H_2SO_4 erhält man *p-Aminobenzozosalicylsäure*, $C_{13}H_{11}O_3N_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)CO_2H$; graustichiges, krystallinisches Pulver (aus Eg.), F. 230° unter Zers. Gibt mit Phosgen das *Diaminodiphenylharnstoffderivat* $[HO_2C(OH)C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CO$, dessen Na-Salz das *Gelb für Baumwolle* (B. A. & S. F.) darstellt. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orange; beim Verdünnen scheidet sich der Farbstoff in violetten Flocken aus.

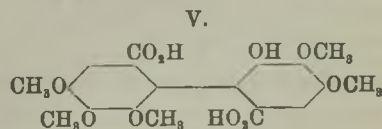
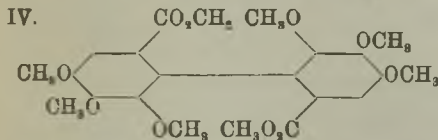
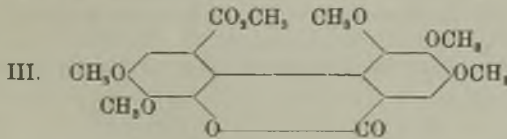
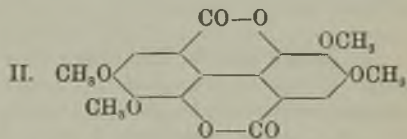
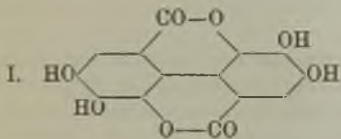
p-Oxybenzozosalicylsäure, $C_{13}H_{10}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)CO_2H$, entsteht aus p-Aminobenzozosalicylsäure durch Diazotieren u. Umkochen, aus diazotiertem p-Aminophenol und Salicylsäure, ferner aus diazotierter Aminosalicylsäure u. Phenol; braune Nadeln (aus verd. A.), F. 236°; die orange Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen rot. — *p-Äthoxybenzozosalicylsäure*, $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)CO_2H$, aus diazotiertem Phenetidim und Salicylsäure; grünliches, krystallinisches Pulver (aus A.), F. 208°. Im Handel als *jaune azoalizarine 6 G* (DURAND & HUGUENIN), *Alizarin gelb 5 G* (Farbwerke Höchst) u. *Tartrachromin G G* (Baseler Chem. Fabrik). *Acetylverb.*, gelbe Krystalle (aus A.), F. 158,5°. — Im Azoalizarin gelb 6 G findet sich neben Äthoxybenzozosalicylsäure wahrscheinlich noch m-Nitrobenzozosalicylsäure. — *Benzol-m-carbonsäureazosalicylsäure*, $C_{14}H_{10}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)CO_2H$, mit m-Aminobenzoesäure dargestellt; krystallisiert schlecht, F. gegen 280° unter CO_2 -Entw. Als *Diamantgelb G* im Handel. — *Benzol-o-carbonsäureazosalicylsäure*, $C_{14}H_{10}O_6N_2$ (*Diamantgelb R*), aus Anthranilsäure; gelbe Krystalle (aus A.), F. 219° unter Sublimation. — *Benzol-m-sulfosäureazosalicylsäure*, $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)CO_2H$, aus Metanilsäure; das lufttrockene Produkt hat die Zus. $Na \cdot C_{13}H_9O_6N_2S + 3H_2O$; Nadeln (aus sd. W.). — *Mono-Na-Salz der Naphthalinsulforsäureazosalicylsäure*, $Na \cdot C_{17}H_{13}O_6N_2S = NaO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot$

CO_2H , aus dem Kupplungsprod. Naphthionsäure + Salicylsäure mit HCl ; Blättchen mit $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (aus W.), gelb l. in konz. H_2SO_4 .

Disazoderivate der Salicylsäure. *Disbenzolazosalicylsäure* vgl. I. c. — *Säureanthracenbraun* (CASSELLA) ist wahrscheinlich ein Disazoderivat der Salicylsäure. — Die Einw. von diazotiertem Nitroanilin auf Beizengelb (diazot. 2-Naphthylamin-7-sulfosäure + Salicylsäure) verläuft nicht glatt; neben der erwarteten Disazoverb. entstehen Trisazoderivate und Phenoldisazoverbb. — Auf Benzolazosalicylsäure wirkt diazotiertes p-Nitroanilin unter Verdrängung des $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2$ -Restes ein.

Färberisches Verhalten der Verb. Die Nuancen wechseln zwischen grünlichem Gelb u. Braunorange. Die p-Derivate sind mehr orange, die m-Derivate am grünlichsten, die o-Derivate halten die Mitte. Das grünlichste Gelb liefert die p-Äthoxybenzolazosalicylsäure, das tiefste Orange die p-Nitrobenzolazosalicylsäure. N_2 , NH_2 u. OH vertiefen die Nuance, NH_3 u. SO_3H haben wenig Einfluß; NO_2 macht die Färbungen intensiver u. lebhafter. — Im Original finden sich noch ausführliche Angaben über die Echtheitsverhältnisse der Prodd. (Revue gén. d. Matières colorantes 12. 129—37. Juni. Sep. vom Vf.) HÖHN.

J. Herzig und Julius Pollak, *Zur Konstitution der Ellagsäure*. (III. Mitteilung über Lactonfarbstoffe.) (Vgl. LIEBIGS Ann. 351. 24; C. 1907. I. 1428.) Die Vf. erbringen den Beweis für die von GRAEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 212; C. 1903. I. 456) aufgestellte Strukturformel I. der *Ellagsäure*. Durch Aufspaltung der Lactonbindungen in der Tetramethylellagsäure (II) konnte sowohl der Monoätherester III, wie der Diätherester IV, hergestellt werden. Beide Ätherester ließen sich durch Verseifen in die entsprechenden Äthersäuren überführen, u. auch die Umwandlung in Ellagsäure durch Entmethylieren konnte exakt nachgewiesen werden. — In den Verb. II., III. u. IV. entzieht sich bei der *Zeiselschen Methoxy-*



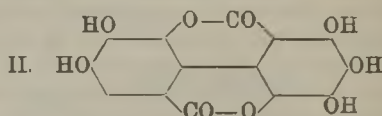
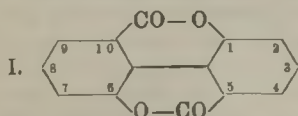
bestimmung eine CH_3O -Gruppe vollkommen der Rk.; richtige Zahlen werden erhalten (vgl. GOLDSCHMIDT, Monatshefte f. Chemie 26. 1139; C. 1905. II. 1589), wenn man nach der normalen Ausführung der Best. 2—3 cem konz. HJ (D. 1,96) zuzügt, neue Silberlsg. vorlegt, einige Stdn. kocht u. diese Prozedur so oft wiederholt, bis eine rein negative Best. resultiert.

Experimenteller Teil. I. Tetramethylellagsäure und ihre Derivate. Zur Darst. von *Tetramethylellagsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4(\text{OCH}_3)_4$ = II, überschiebt man Ellagsäure (aus Dividivi) mit überschüssiger, äth. Diazomethanlsg., läßt 3 Tage

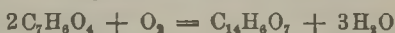
stehen u. kocht zur Reinigung mit A. — Durch 16-stünd. Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Kali und einem 50^o/_{ig}. Überschuß der berechneten CH_3J auf dem Wasserbade entsteht hauptsächlich *Diphenyl-1,2,3,6,7,8-methoxy-5,10-carbonsäuremethylester* (IV.), daneben etwas *Lacton der Diphenyl-2,3,6,7,8-methoxy-carboxymethyl-1-oxy-10-säure* (III.), die durch A. trennbar sind. — Ätherester IV., $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, ist gut l. in A., existiert in einer grobkristallinischen Modifikation vom F. 109–111° (durch rasches Abkühlen von konz., alkoh. Lsgg.) und einer aus feinen, weißen Nadeln bestehenden vom F. 90–95° (aus sehr verd. Lsg.). $\text{Kp}_{0.55} = 230^\circ$ unter teilweiser Zers. — Durch $\frac{1}{2}$ stünd. Kochen mit der halben Gewichtsmenge alkoh. KOH entsteht die *Diphenyl-1,2,3,6,7,8-methoxy-5,10-carbonsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{10} = \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OCH}_3)_6(\text{CO}_2\text{H})_2$; weiß, kristallinisch, F. 240° (aus A.); swl. in Ä. Mit Diazomethan entsteht Ätherester IV. zurück, durch Entmethylierung Ellagsäure. — Ätherester III., $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_9$, swl. in A., F. 187–189°. — Bei 1-stünd. Kochen mit dem gleichen Gewicht alkoh. KOH entsteht durch Verseifung und gleichzeitige Aufspaltung der Lactonbindung, die beim Ansäuern nicht regeneriert wird, die *Diphenyl-2,3,6,7,8-methoxy-1-oxy-5,10-carbonsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OCH}_3)_6(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{V.}$; weiß, kristallinisch, F. 200–203° unter Schäumen (aus A.), swl. in Ä. Gibt mit überschüssigem Diazomethan Ätherester IV.

II. Über künstliche Darstellung der Ellagsäure, von **Marianne von Bronneck**. (Vgl. ERNST, ZWENGER, LIEBIGS Ann. 159. 32.) Zur Darst. der Ellagsäure löst man 10 g Gallussäureäthylester in 25 ccm konz. NH_3 und 175 ccm W. u. leitet 2 Tage Luft durch. Ebenso liefert Gallussäuremethylester, sowie *Tannin* unter den gleichen Bedingungen Ellagsäure, während dies bei Gallussäure nicht der Fall ist. Anscheinend wird durch die Anwesenheit der CO_2H -Gruppe die Oxydation in ammoniakalischer Lsg. derart modifiziert, daß es nicht zur B. von Diphenylderivaten kommt. (Monatshefte f. Chemie 29. 263–80. 21/4. [6/2.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

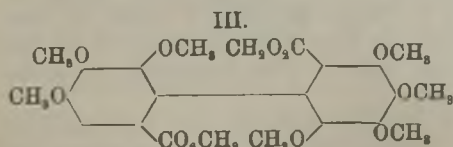
J. Herzig und B. Tscherne, *Über Resoflavin und sein Analogon aus Gallussäure*. (IV. Mitteilung über Lactonfarbstoffe.) Analog dem entsprechenden Ellagsäurederivat (vgl. vorstehendes Ref.) gibt die aus Trimethylresoflavin mit KOH und CH_3J entstehende Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7$ (LIEBIGS Ann. 351. 24; C. 1907. I. 1428) mit verd. KOH die Säure $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}(\text{OCH}_3)_6\text{CO}_2\text{H}$, mit stärkerer Lauge die Säure $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OCH}_3)_6(\text{CO}_2\text{H})_2$. Aus dieser Rk. und der B. von Fluoren bei der Zinkstaubdest. des Resoflavins folgt, daß letzteres ein Derivat des *Diphenyldimethylolids* (I.)



ist und aus 2 Mol. symm. Dioxybenzoesäure nach der Gleichung:



unter Diphenyl- und Lactonbindung und Eintritt einer neuen OH-Gruppe entsteht.



Die 2 OH-Gruppen aus der Dioxybenzoesäure stehen in 3 u. 8; die 3. OH-Gruppe kann in 2 oder 4 eingetreten sein. — Das dem Resoflavin entsprechende Prod. aus Gallussäure (II.) entsteht ebenfalls durch Ausbildung von Diphenyl- und Lactonbildung und Substitution eines H durch OH. Aus dem Methylderivat,

$C_{14}HO_4(OCH_3)_6$, wurde der Ätherester III., aus diesem die freie Dicarbonsäure erhalten.

Experimenteller Teil. I. Über Resoflavin, von S. Epstein. Durch 3—4-stdg. Kochen des Ätheresters, $C_{14}H_3O_2(OCH_3)_7$, mit der 4-fachen Menge KOH in wss.-alkoh. Lsg. entsteht die *Diphenylpentamethoxydicarbonsäure*, $C_{14}H_3(OCH_3)_6 \cdot (CO_2H)_2$; weiße, kreibige Nadeln (aus A.), F. 247—249° unter Bräunung und Gasentw. Diazomethan führt die S. wieder in den Ätherester über. — Die Verseifung des letzteren mit 1,5 Mol. wss.-alkoh. $\frac{1}{10}$ -n. KOH auf dem Wasserbad ergibt die früher (l. c.) beschriebene *Säure* $C_{14}H_3O(OCH_3)_6(CO_2H)$. — Durch $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Resoflavin mit der 15-fachen Menge Zinkstaub im H-Strom auf Dunkelrotglut erhält man *Fluoren*. — Die Darst. von *Methylresoflavin* aus Resoflavin mittels Diazomethan ist mühsam u. kostspielig, doch lassen sich die Verb. dieser Klasse vollkommen nur mit Diazomethan methylieren. Verss. mit KOH und Dimethylsulfat ergaben negative Resultate. Ein großer Überschuß von KOH und Dimethylsulfat führt indessen Resoflavin direkt in den Ätherester, $C_{14}H_3(OCH_3)_6(CO_2CH_3)_2$, über.

II. Über das Oxydationsprodukt der Gallussäure mit Persulfat (Flavellagsäure), von Marianne v. Bronneck. Das *Methylderivat der Flavellagsäure*, $C_{14}HO_4(OCH_3)_6$ (F. 245° aus Eg.) zeigt bei der Methoxylbest. die im vorstehenden Ref. erwähnten Schwierigkeiten. Auch die Aufspaltung mit KOH und CH_3J ist schwierig. Man kocht 20 g Substanz $1\frac{1}{2}$ Tage mit 80 g KOH u. 200 g CH_3J in A. und wiederholt die Prozedur bei dem nicht völlig methylierten, öligen Anteil. Der entstehende *Ätherester*, $C_{14}H(OCH_3)_7(CO_2CH_3)_2$ (III.), bildet Krystalle (aus A.), F. 83—87°. Er ist aus dem Methylderivat auch mit KOH und Dimethylsulfat erhältlich. Nebenbei entsteht eine geringe Menge eines wl., hochschm. Körpers, der wahrscheinlich den hochschm. Ätherester der Ellagsäure entspricht. — Die Verseifung durch 7-stdg. Kochen von 3 g Ätherester in 25 ccm A. mit 30 g KOH in 200 ccm W. führt zur *Säure* $C_{14}H(OCH_3)_7(CO_2H)_2$; F. 163—167° (aus Bzl.-Pae. oder bei 100° getrocknet). Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus verd. A.), F. 95 bis 100° unter Schäumen; II. in Bzl. und verd. A., unl. in PAe. Gibt mit Diazomethan wieder den Ätherester III. (Monatshefte f. Chemie 29. 281—94. 21/4. [6/2.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

J. Herzig, *Notiz über den Nachweis der Methoxyl- und der Methylimidgruppe*. Vf. weist auf die immer häufiger vorkommenden Fälle von Alkyloxyverb. hin, die sich nur schwierig mit sd. HJ zersetzen lassen (vgl. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie 26. 1139; C. 1905. II. 1589, und die vorstehenden Ref.). Er hat gemeinschaftlich mit B. Kohn gefunden, daß Penta- und Tetrabrompentamethylphloroglucid selbst nach 3-stdg. Kochen nicht viel mehr als die Hälfte der geforderten Menge CH_3J abspalten. Der von GOLDSCHMIEDT bei der Tetramethylellagsäure eingeschlagene Weg — Wiederholung des Vers. mit verstärkter HJ und frischer Ag-Lsg. so lange, so lange, bis beim Verdünnen mit W. keine Trübung mehr auftritt — muß infolge dieser Ausnahmefälle zur allgemeinen Regel werden. — Ferner mahnt ein Vergleich des Verhaltens von Methyl-diphenylamin (GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie 27. 849; C. 1906. II. 1832), mit dem der Methyl-ellagsäurederivate u. der methylierten Bromphloroglucide bezüglich der Unterscheidung von OCH_3 u. NCH_3 in zweifelhaften Fällen zur Vorsicht. Man kann bei N-haltigen Verb. nur dann sicher auf die Anwesenheit von $-OCH_3$ im Gegensatz zu $:NCH_3$ schließen, wenn bei normalem Verlauf der Rk. nach ZEISEL sehr bald nach Beginn des Siedens Trübung der Silberlsg. eintritt, die Lsg. sich in kurzer Zeit klärt, und außerdem innerhalb dieses Intervalls fast die ganze theoretische Menge CH_3J abgespalten wird. (Monatshefte f. Chemie 29. 295—97. 21/4. [6/2.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden*. Um bei dem Aufbau komplizierter Polypeptide bei Kombinationen der Oxyaminosäuren (Tyrosin) den schädlichen Einfluß des Hydroxyls vorübergehend zu beseitigen, führte der Vf. die Carbomethoxygruppe ein, die sich jederzeit leicht durch Verseifung entfernen läßt. So entsteht aus Chloracetyl-l-tyrosin in alkal. Lsg. mit Chlorkohlensäuremethylester fast quantitativ Chloracetylcarbomethoxy-l-tyrosin, $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$; dieses geht mit Acetylchlorid u. PCl_5 leicht in das Säurechlorid über, aus welchem mit Glykokollester in äth. Lsg. Chloracetylcarbomethoxytyrosylglycyläthylester, $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}_2\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, entsteht. Schon durch Schütteln mit k. verd. Alkali wird dieser total verseift zu Chloracetyltyrosylglycin, $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, aus welchem durch Amidierung Glycyltyrosylglycin, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, entsteht. — Diese Methode dürfte sich auch zur Darst. bisher unzugänglicher Polypeptide des Tyrosins und wohl auch des Serins anwenden lassen. Die Synthese ist mit einer starken Racemisierung der Tyrosingruppe verbunden, die erhaltenen Prodd. sind optisch inaktiv.

Zur Darst. von *Reduktionsprodd. der Polypeptide* bringt der Vf. *Aminoacetal* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1019; C. 1908. I. 1681; vgl. auch NEUBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 956; C. 1908. I. 1680) mit Chloracetylchlorid in äth. Lsg. zusammen; es entsteht ein sirupöses Prod., sehr wahrscheinlich Chloracetylaminoacetal, $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, welches mit NH_3 in Glycylaminoacetal, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, übergeht, das, dem Aminoacetal ähnlich, mit SS. sehr leicht in *Glycylaminoaldehyd*, den Aldehyd des Glycylglycins, übergeht.

Chloracetylcarbomethoxy-l-tyrosin, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NCl}$ (Mol.-Gew. 315,57); mkr. dünne, langgestreckte u. zugespitzte, farblose Blättchen (aus 50 Tln. h. W.), F. 116° (korr.), ll. in A., Essigester, Aceton, l. in Chlf., Toluol u. Ä., wl. in k. W., fast unl. in PAe.; gibt mit MILONS Reagens erst bei stärkerem u. längerem Erhitzen schwache Rosafärbung; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. = +48,7° ($\pm 0,2$). — *Chloracetylcarbomethoxytyrosylchlorid*, krystallisiert bisweilen beim Abdampfen des Acetylchlorids und ist dann wl. in Ä.; die äth. Lsg. (bei krystallisiertem die Chlf.-Lsg.) gibt mit Glykokollester *Chloracetylcarbomethoxytyrosylglycinäthylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_2\text{Cl}$ (400,63); Nadelchen (aus A. oder Bzl.), schmale Spieße (aus h. W.), sintert bei 125°, F. 130° (korr.); ll. in Essigester, Chlf., Aceton u. h. A., l. in Bzl., swl. in Ä. und W., fast unl. in PAe., unl. in Soda; gibt mit überschüssigen Alkalien *Chloracetyltyrosylglycin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ (314,58); vierseitige, fast rechteckige, zuweilen wie Prismen aussehende, farblose Platten (aus 10 Tln. h. W.), F. 188—190° (korr.) unter Gasentw. und Rotfärbung; ll. in Methylalkohol, l. in A., swl. in Essigester, Chlf., Toluol, fast unl. in Ä.; gibt mit 25%ig. wss. NH_3 nach 2 $\frac{1}{2}$ Tagen bei 25° *Glycyltyrosylglycin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2$ (295,16), mkr. wetzsteinähnliche Kryställchen (aus 8 Tln. h. W. und dem 5-fachen Vol. von absol. A.), färbt sich gegen 205° gelb und zers. sich gegen 221° (korr.) unter Gasentw. und Braunfärbung; die mit etwas H_2SO_4 versetzte Lsg. gibt mit Phosphorwolframsäure einen amorphen Nd., der sich in der Wärme ziemlich leicht löst; die wss. Lsg. zeigt die MILLONSche Rk. und löst CuO langsam beim Kochen und rein blau.

Chloracetylaminoacetal, farbloses Öl, läßt sich unter 0,1 mm Druck in kleinen Mengen ohne wesentliche Zers. destillieren (Kp. nicht weit über 100°); zers. sich bei längerem Erhitzen; zll. in k. W., wird durch starkes Alkali oder NaCl wieder abgeschieden; gibt mit wss. NH_3 von 25% bei 100° oder mit trockenem, fl. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur *Glycylaminoacetal*, dessen HCl -Salz mit h. Essigester ausgezogen werden kann, und das aus dem HCl -Salz mit starkem und festem KOH frei gemacht wird; farblose Krystalle (aus h. Lg.), F. ungefähr 45°, zerfließen an der Luft, sl. in W.; reagiert stark alkal., reduziert FEHLINGSche Lsg. auch in der

Wärme nicht; gibt mit FEHLINGScher Lsg. und starker NaOH einen farblosen, krystallinischen Nd., eine Cu-Verb., die in W. mit blauer Farbe l. ist und durch konz. Alkali wieder gefällt wird. — Das HCl-Salz, $C_8H_{10}O_8N_2Cl$ (226,61), bildet farblose, mkr., schräg abgeschnittene Blättchen, schm. unter Gasentw. gegen 119° (korr.) zu einer dunklen Fl., sl. in W., ll. in A., l. in Essigester, wl. in Bzl. und Chlf.; beim Erwärmen der wss. Lsg. erfolgt ziemlich rasch eine partielle Verseifung der Acetalgruppe, und die Fl. reduziert dann FEHLINGSche Lsg. — Das saure Oxalat, $C_{10}H_{10}O_8N_2$ (280,17), bildet weiße Nadelchen (aus 40 Tln. h. A.), wird gegen 140° dunkel, F. 150° unter Schäumen: sl. in W., reagiert dann stark sauer, wl. in h. A. und den anderen Solvenzien. — Pikrat, gelbe Nadelchen (aus Essigester).

Zur Best. von optischen Konstanten mit sehr geringen Substanzmengen wendet der Vf. ein von SCHMIDT & HAENSCH in Berlin geliefertes Polarisationsrohr von 5 cm Länge mit einem inneren Durchmesser von etwa 1,5 mm an, das nicht mehr als 0,1 ccm faßt. Das Pyknometer ist ebenfalls so verkleinert, daß das Gefäß nur 0,1 ccm faßt. Der Vf. beschreibt auch das Gefäß, in welchem die Substanz und Flüssigkeitsmenge abgewogen und die Lsg. durch Umschütteln oder Umrühren mit einer Platindrahtöse hergestellt wird. Die Überführung der Fl. in das Pyknometer und das Polarisationsrohr und umgekehrt geschieht mit einem engen Glasrohr, das zu einer Capillaren ausgezogen ist. Das Verf., dessen Anwendbarkeit der Vf. mit Bestst. belegt, bezeichnet er als *Mikropolarisation*. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berl. 1908. 542—53. [26/5.]* Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

J. Bougault, *Einwirkung der nascierenden unterjodigen Säure auf die ungesättigten Säuren. Jodlactone*. (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [7] 25. 483; C. 1902. II. 1056.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 24; 1906. II. 1117.) Nachzutragen ist folgendes. Acetylsäuren: Auf Zusatz von Jodjodkaliumlsg. zu einer genügend konz. Lsg. von *phenylpropionsäurem Na* scheidet sich das Na-Salz der *Dijodphenylpropionsäure* in krystallinischer Form ab. — Einw. von Jod auf die Alkalisalze der organischen SS.: Die Jodlactone erhält man am einfachsten durch Einw. von Jod auf die Na-Salze der β, γ - und γ, δ -Äthylensäuren; beim Auflösen der freien SS. ist ein Überschuß an Soda sorgfältig zu vermeiden, ein solcher von $NaHCO_3$ schadet dagegen nicht. Diese Bildungsweise der Jodlactone ist zugleich ein vorsügliches Verf. zur *Trennung der β, γ - und γ, δ -Äthylensäuren* von den übrigen ungesättigten SS. Zur B. des Jodlactons ist die vorherige Überführung der S. in ihr Na-Salz nicht unbedingt erforderlich, aus praktischen Gründen jedoch zu empfehlen. Einige Jodlactone verbinden sich mit überschüssigem Jod zu relativ beständigen, dickflüssigen, dunkel gefärbten Molekularverbb.

Jodlactone: A) Lactone aus β, γ -Äthylensäure der allgemeinen Formel $R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$: *Lacton der α, α -Dimethyl- β -jod- γ -oxy-pentansäure*,

$CH_3 \cdot CH \cdot CHJ \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O$, aus der α, α -Dimethylpenten- β, γ -säure; farblose, campherartig riechende Krystalle, F. 86° , unl. in W. u. k. Alkalicarbonatlagg., l. in A., Ä. u. Bzl., wird durch sd. Natronlauge unter Abspaltung des Jods zersetzt. —

Lacton der α, α -Dimethyl- β -jod- γ -oxybutansäure, $CH_3 \cdot CHJ \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O$, aus α, α -Dimethylbuten- α, β -säure; schwach gelbliche, campherartig riechende Fl., l. in Natronlauge unter Zersetzung. — *Lacton der β -Jod- γ -oxyhexansäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot$

$CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, aus der β, γ -Hydrosorbinsäure; gelbe, schwach aromatisch riechende Fl., l. in A. und Ä., sd. unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt. — *Lacton der β -Jod- γ -oxy- δ -methylendioxyphenylpentansäure*, $CH_2O_2 : C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot$

$\text{CH}\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, aus β,γ -Hydropiperinsäure; blaßgelbliche, luftbeständige Krystalle aus A., F. 104°. Wird durch Natronlauge in die korrespondierende γ -Keton-säure, durch Ammoniumsulfid in das Ammoniumsalz der entsprechenden Sulfosäure,

$\text{CH}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{NH}_4)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, weiße, rechteckige Blättchen, ll. in h. W., weniger in k. W., verwandelt. Das Ba-Salz dieser Sulfosäure, $(\text{CH}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot$

$\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{SO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_2\text{Ba}$, krystallisiert mit 2 Mol. W. Sämtliche Salze dieser Sulfosäure sind ll. in W. Bei der Oxydation mittels KMnO_4 liefert die Sulfo-säure Piperonylsäure, Homopiperonylsäure u. Methylendioxyphenylglyoxylsäure. —

Lacton der β -Jod- γ -oxy- δ -phenylpentansäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, aus Hydrocinnamalessigsäure vom F. 31°; gelblichweiße Krystalle, F. 83°. Wird durch Natronlauge in die korrespondierende γ -Ketonsäure, durch Ammoniumsulfid in das

NH_4 -Salz, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{NH}_4)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, ll. in W., verwandelt. Das zu-gehörige Ba-Salz krystallisiert mit 3 Mol. W. Zur Darst. der *Cinnamalessigsäure* löst man Cinnamalmalonsäure in überschüssiger Na-Disulfidflg., kocht die Fl., bis sie durch HCl nicht mehr gefällt wird, filtriert und erhitzt das Filtrat, welches die Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{Na})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COONa}$ enthält, mit dem gleichen Volumen Natronlauge 3 Stdn. unter Druck auf 160—180°. — *Lacton der β -Jod- γ -oxy- γ -phe-*

nylbutansäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, aus Phenylisocrotonsäure vom F. 88° (nicht 86°, wie FITTIG angibt); Krystalle, F. 116°, wl. in Ä., leichter in Bzl., swl. in k. A., verhält sich Natronlauge und Ammoniumsulfid gegenüber anders, als die beiden vorhergehenden Lactone. — *Lacton der α -Phenyl- β -jod- γ -oxy- δ -phenylpentan-*

säure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, aus Hydrophenylcinnamalessigsäure; gelblichweiße Krystalle, F. 106°, fast unl. in k. A., wl. in sd. A. und Ä. — *Lacton*

der β -Jod- γ -oxy- γ -methoxyphenylbutansäure, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, aus Anisylcrotonsäure; gelbliche Krystalle, F. 125°, swl. in A., wl. in Ä., etwas leichter in Bzl. — *Lacton der p-Methoxy- α -benzyl- β -jod- γ -oxy- γ -methoxyphenylbutansäure*,

$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, aus Dianisylpentylensäure; gelb-liche Krystalle, F. 115°, swl. in A., wl. in Ä.

B) Jodlactone aus den γ,δ -Äthylensäuren der allgemeinen Formel $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. — *Lacton der γ -Jod- δ -oxy- δ -phenylpentansäure*,

$\text{CH}_2\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, aus der Allylessigsäure; mehr oder weniger braun gefärbte Fl., sd. nicht unersetzt. — *Lacton der γ -Jod- δ -oxy- δ -phenylpentansäure*,

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, aus der γ,δ -Hydrocinnamalessigsäure; gelblich-weiße Krystalle, F. 103°, wl. in A.

C) Lacton aus einer S. mit 2 Doppelbindungen: *Lacton der β -Jod- γ -oxy- ε -phenylhexen- δ -säure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, aus Cinnamethylisocroton-säure: Krystalle, F. 125°, wl. in k., zl. in h. A.

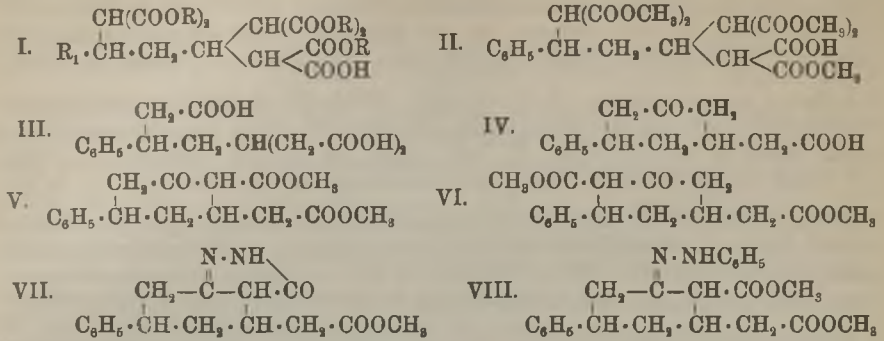
D) Lactone aus den β,γ -Äthylenoxysäuren der allgemeinen Formel $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$. Zur Darst. dieser *Äthylenoxysäuren* benutzte Vf. das von ERLÉNMEYER angegebene Verf., wobei er indessen zur Reduktion der durch die Kondensation der cyclischen Aldehyde mit Brenztraubensäure erhaltenen un-gesättigten Ketonsäuren nicht das Dreifache der Theorie an Na-Amalgam, sondern nur einen geringen Überschuß davon verwandte. Auch unter diesen Bedingungen erhielt Vf. bei der Reduktion der *Benzal-brenztraubensäure* neben der gesuchten Oxy-säure eine ziemlich beträchtliche Menge der gesättigten Oxyssäure und andere SS.

Die Trennung erfolgte durch Überführung der ungesättigten Oxyssäure in das zugehörige Jodlacton. Die *Furfuralbrenztraubensäure*, $C_6H_4O \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, F. 111°, und die *p-Methoxyhydratropalbrenztraubensäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, F. 180°, lieferten bei der Reduktion nicht krystallisierbare ungesättigte Oxyssäure und diese ebenfalls ölige Jodlactone. — *Lacton der β -Jod- α, γ -dioxy- γ -phenylbutansäure*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CHO \cdot CO \cdot O$, aus Hydrobenzalbrenztraubensäure; gelbliche Krystalle, färben sich bei 125°, schm. bei 132° unter Zers., kaum löslich in W., zl. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in CS_2 , fast unl. in PAe. — *Lacton der β -Jod- α, γ -dioxy- γ -methylenedioxyphenylbutansäure*, $CH_3O_2 : C_6H_3 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CHO \cdot CO \cdot O$, aus Hydropiperonalbrenztraubensäure; gelbliche Nadeln, F. 150°, gleicht im übrigen dem vorhergehenden Jodlacton. — *Piperonalbrenztraubensäure*, $CH_3O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, F. 161°. — *Hydropiperonalbrenztraubensäure*, $CH_3O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO \cdot COOH$, F. 143°. — *Lacton der β -Jod- α, γ -dioxy- γ, p -methoxyphenylbutansäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CHO \cdot CO \cdot O$, aus Hydroanisalbrenztraubensäure; Krystalle, F. 122°, wl. in A. u. Ä., fast unl. in k. Bzl. — *Anisalbrenztraubensäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, F. 131°, wl. in W. — *Hydroanisalbrenztraubensäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CHO \cdot COOH$, F. 145°, wl. in k., leichter in h. W. Neben dieser S. entsteht bei der Reduktion der Anisalbrenztraubensäure auch α -Oxy- γ, p -methoxyphenylbutansäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot COOH$, F. 116—117°. — *Lacton der β -Jod- α, γ -dioxy- ε -phenylhexen- δ, ε -säure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH \cdot CHJ \cdot CHO \cdot CO \cdot O$, aus Hydrocinnambrenztraubensäure; gelbliche Krystalle, F. 122°. (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 145—83. Juni.) DÜSTERBEHN.

Hans Meerwein, *Kondensationsreaktionen α, β -ungesättigter Aldehyde*. (Zweite Abhandlung.) (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 358. 71; C. 1908. I. 732.) Vf. versucht, eine neue Methode zur Darst. von Alkenylidenmalonestern mit α, β -ungesättigten Aldehyden aufzufinden, da die Amine als Kondensationsmittel bei den höheren Aldehyden versagen. Verss. mit Natriumalkoholat zeigten, daß mit diesem Kondensationsmittel stets 1 Mol. Aldehyd mit 3 Mol. Malonester kondensiert werden, indem gleichzeitig eine Carboxäthylgruppe verseift wird. Es entstehen Körper vom Typus I. Alkylidenmalonester konnten auf diesem Wege nicht erhalten werden. Diese Rk. wird dadurch erklärt, daß Cinnamylidenmalonester sehr leicht 2 Mol. Malonester addiert. Dies zeigt den die Additionsfähigkeit verstärkenden Einfluß zweier Carboxäthyle. Der Ort der Addition des ersten Mol. Malonester konnte noch nicht ermittelt werden. Der von KNOEVENAGEL u. HERZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4483; C. 1905. I. 247) beschriebene *Cinnamalbismalonester* konnte nicht wieder erhalten werden. Wahrscheinlich liegt eine Verwechslung mit dem THIELEschen *Cinnamalmonomalonester* vor, der auch bei dieser Rk. stets entstand.

Die aus Zimtaldehyd u. Natriummalonester entstehende α -Phenylpropan- α, γ, γ -trismalonpentamethylestersäure (H.) liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure β_1 -Phenylpimelin- β_2 -essigsäure (III.) u. daneben *Phenyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure 5* (IV.). Der Trimethylester der β_1 -Phenylpimelin- β_2 -essigsäure liefert durch innere Acetessigesterkondensation *Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-2- oder 4-essigsäure-5-dimethylester* (V. oder VI.), zwischen welchen beiden Formeln noch nicht entschieden werden konnte. Der Ester existiert in zwei desmotropen Formen, von denen die Ketoform krystallinisch und stabil ist. Der Ester liefert mit Hydrazinhydrat leicht das Pyrazolon (VII.), mit Phenylhydrazin dagegen nur das Hydrazon (VIII.), bei der Verseifung die schon erwähnte *Phenyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-5* (IV.). Aus Benzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd konnten die Arylidenbismalonester leicht er-

halten werden. Sie liefern bei der Verseifung die entsprechenden β -Phenylglutar-säuren.



Experimenteller Teil. α -Phenylpropan- α, γ, γ -trismalonpentamethylestersäure, $C_{23}H_{30}O_{12}$ (II.). Aus 132 g Zimtaldehyd und 396 g Malonsäuremethylester mit 23 g Natrium in 250 ccm Methylalkohol unter Kühlung. Nadelchen aus verd. A., F. 119 bis 120°, wl. in Ä., W., Lg., ll. in A., Eg., Bzl., Chlf. Liefert beim Verestern mit 3%ig. methylalkoh. HCl α -Phenylpropan- α, γ, γ -trismalonsäuremethylester, $C_{24}H_{30}O_{11}$. Monokline Prismen aus Ä., F. 86–87°, ll. in A. und Bzl., unl. in Lg. Derselbe Ester entsteht aus 10 g Cinnamalmalonester und 12 g Malonsäuremethylester mit Natriummethylat. Aus 20 g Zimtaldehyd und 50 g Malonsäuremethylester mit 10 Tropfen Piperidin bei 0° entsteht Cinnamalmalonester, $C_{14}H_{14}O_4$, vom F. 67°, nicht Cinnamalmalonester (siehe Einleitung). Verseift man 100 g α -Phenylpropan- α, γ, γ -trismalonpentamethylestersäure durch 6 stünd. Kochen mit 500 g Bromwasserstoffsäure (D. 1,49), so entsteht β -Phenylpimelin- β_1 -essigsäure, $C_{15}H_{18}O_6$ (III.). Kristallkrusten aus W., F. 141–142°, ll. in h. W., A., Eg., unl. in Chlf., Bzl., Lg. — β -Phenylpimelin- β_1 -essigsäuretrimethylester, $C_{18}H_{24}O_6$. Farbloses Öl. Aus 30 g dieses Esters mit 50 ccm Toluol u. 4,5 g Natrium und etwas Methylalkohol entsteht bei 90–120° Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-4-essigsäure-5-dimethylester (oder -carbon-2-essigsäure-5-dimethylester), $C_{17}H_{20}O_5$ (V. oder VI.). Ketoform. Weiße Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 139–140°, unl. in W., NaOH, Ä., ll. in A., Bzl., Chlf., Eg. Geht beim Erwärmen teilweise in die Enolform über, die sich aber nicht isolieren läßt. — 1-Phenylcyclohexanon-3,4-pyrazolon-5-essigsäuremethylester, $C_{16}H_{18}O_5N_2$ (VII.). Aus 3 g Phenylcyclohexanoncarbonessigsäureester und 0,7 g Hydrazinhydrat und wenig Methylalkohol beim Erwärmen. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 230 bis 231° unter Zers., ll. in Lauge, wl. in SS. — Phenylhydrazon des Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-4-essigsäure-5-dimethylesters, $C_{23}H_{30}O_4N_2$ (VIII.). Analog mit Phenylhydrazin. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 142–144° unter Zers., unl. in Alkalien, l. in SS. Verseift man Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-4-essigsäure-5-dimethylester mit Alkalien, so entsteht Phenylpimelinessigsäure, während durch Verseifung mit SS. Phenyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-5, $C_{14}H_{16}O_3$ (IV.), erhalten wird. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 118–119°, wl. in W., Ä., ll. in A., Eg., Bzl., Chlf. Entsteht auch als Nebenprod. bei der Verseifung der α -Phenylpropan- α, γ, γ -trismalonpentamethylestersäure (s. oben). — $C_{14}H_{16}O_3Na$. Blättchen aus A. Phenylhydrazon. Gelbliche Nadeln aus A., F. 166–167° unter Zers. Methylester, $C_{15}H_{18}O_5$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 81°.

Benzalbisalonsäuremethylester, $C_{17}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot \text{CH}[\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2]_2$. Aus 10 g Benzaldehyd und 35 g Malonsäuremethylester mit 2 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol. Prismatische Kristalle aus Ä. + Lg., F. 64–65°. Liefert bei der

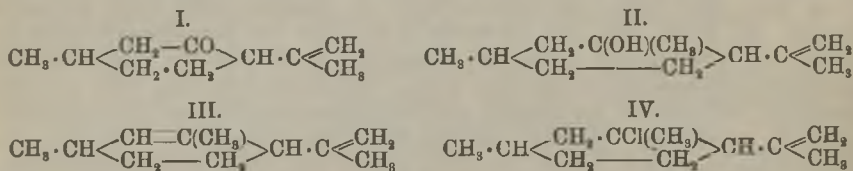
Verseifung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure β -Phenylglutar säure, F. 142—143°. Analog entsteht aus 20 g o-Nitrobenzaldehyd o-Nitrobenzalbismalonsäuremethylester, $C_{17}H_{19}O_4N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(COOCH_3)]_2$. Fast weiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 94—95°. Liefert bei der Verseifung o-Nitro- β -phenylglutar säure vom F. 205°. (LIEBIGS Ann. 360. 323—47. 5/5. [1/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

N. Zelinsky und J. Gutt, Über anomale Spaltungsprodukte der Hexahydrobenzoesäure. Die Vff. haben versucht, von den hydroaromatischen SS. durch Dest. ihrer Ca- oder Ba-Salze mit Kalk oder Natronkalk zu den entsprechenden Aldehyden zu gelangen. Während dieses Verf. bei den aliphatischen und aromatischen SS. leicht auszuführen ist, traten hier tiefgreifende Komplikationen ein. — Bei der Destillation des hexahydrobenzoesauren Ba mit Na-Methylat wurde eine Rohprod. erhalten, das nach der Analyse, dem Brechungsexponenten u. den Rkk. im wesentlichen aus einem Gemisch von Dihydro- u. Tetrahydrobenzol bestand. — Diese Verss. der Vff., sowie die früheren Verss. mit Hexahydroterephthalsäure (ZELINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges 34. 3800; C. 1902. I. 42) zeigen, daß die hydroaromatischen SS. bei der Dest. in Gegensatz zu den aliphatischen, die sich unter gleichen Bedingungen leicht in die entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe umwandeln lassen, wasserstoffärmere Prodd. liefern. — Auch der Vers., von der Hexahydrobenzoesäure durch Dest. über $ZnCl_2$ zum Hexamethylen zu gelangen, nahm einen anomalen Verlauf. Es wurde statt des erwarteten KW-stoffes das Methylpentamethylen erhalten. — Ebenso anomal erfolgt die Abspaltung der CO_2 bei der Destillation von Hexahydro-m-toluylsäure in Ggw. von $ZnCl_2$. Das hierbei erhaltene Prod. ist nicht einheitlich und scheint ein Gemisch von Methylhexamethylen und Dimethylpentamethylen zu sein. — Vermutlich ist das Prod., das EINHORN bei der Dest. von Hexahydro-o-toluylsäure in Ggw. von $ZnCl_2$ erhielt, kein reines Methylhexamethylen, sondern ein Gemisch desselben mit seinem Isomerisationsprod. gewesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2074—76. 27/6. [15/6.] Moskau. Univ.-Lab. f. org. u. analyt. Chem.)
SCHMIDT.

I. Kondakow, Phellandren aus dem Wasserfenchelöl. Im Anschluß an seine früheren Arbeiten über den gleichen Gegenstand (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 141; C. 1907. I. 1124) untersucht Vf. eingehend die aus dem sogenannten natürlichen Phellandren aus Phellandrium aquaticum mit HCl entstehenden Chlorprodd. Die Verss. ergaben, daß das natürliche Phellandren, welches aus Pinen u. Phellandren besteht, beim Behandeln mit HCl in verschiedenen Lösungsmitteln rechts-Bornylchlorid gibt mit oder ohne Beimengung von Dipentendichlorhydrat, welches auf Kosten des ersteren KW-stoffs entsteht, und das ungesättigte Monochlorhydrat mit oder ohne Beimengung fl. Dichlorhydrate, welche aus dem zweiten entstehen. Aus dem ungesättigten Monochlorhydrat und dem beständigen fl. Dichlorhydrat wird ein opt.-inakt. KW-stoff vom Kp. 177—182° erhalten, der möglicherweise Spuren von Camphen und Dipenten enthält. Der KW-stoff verharzt an der Luft rasch, gibt ein fl. Nitrit, fl. Bromprod. und fl. Dichlorhydrate. Das reine Phellandren mußte vermutlich opt.-inakt. sein, über 173° sieden u. geringere D. als 0,858 haben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 42—46. 1/6. [16/4.] Dorpat. Lab. d. pharmazeut. Instituts.)
POSNER.

H. Rupe und A. Ebert, Über einen Kohlenwasserstoff aus Isopulegon. Die Arbeiten von RUPE u. LIECHTENHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1119; C. 1906. I. 1344), sowie von RUPE u. EMMERICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1393. 1750; C. 1908. I. 1974; II. 62) lassen, zusammen mit den nachstehend referierten Verss., die Regelmäßigkeit erkennen, daß die Beständigkeit cyclischer, tertiärer Terpenalkohole, d. h. die Leichtigkeit, mit welcher diese Alkohole unter Abspaltung von W. in hydro-

aromatische KW-stoffe, übergehen, direkt abhängig ist von der Stellung der Hydroxylgruppe zur Doppelbindung: je näher diese zueinander stehen, umso leichter verliert der Alkohol Wasser. Es ergibt sich so die folgende Reihe: 2-Methylcarveol — 2-Methylcarvenol — 3-Methylpulegol — 3-Methylisopulegol — 2-Methyldihydrocarveol — Homothujylalkohol, von welchen der erste Alkohol sehr leicht, der letzte aber nur schwierig W. verliert. Das eine mittlere Stellung einnehmende 3-Methylisopulegol (II.) wurde durch Anlagern von Methylmagnesiumjodid an Isopulegon (I.; Kp.₁₂ 90°; D.²⁰ 0,9276; [α]_D²⁰ = +11,55°; n_D = 1,4696; Mol.-Refr. 45,71, ber. 45,82; F. des Semicarbazons 176—177°, des Oxims 120—121°) und Zers. des Prod. mit Salmiak unter Eiskühlung erhalten. Leichtbewegliches Öl von angenehmem, an Geraniol erinnerndem Geruch; Kp.₁₃ 93—94°; D.²⁰ 0,9108; n_D = 1,4699; [α]_D²⁰ = +19,54°; Mol.-Refr. 51,50, ber. 50,75. H₂SO₄ oder KHSO₄ erwiesen sich zur Abspaltung von W. ungeeignet, besser gelang dies durch Umwandlung in das Chlorid und Behandlung des letzteren mit K-Carbonat oder -Acetat; doch ergab erst die Dest. der Acetylverb. des tertiären Alkohols unter gewöhnlichem Druck den am stärksten drehenden und demnach optisch reinsten KW-stoff; die Mol.-Refr. desselben stimmte mit der berechneten so nahe überein, daß ein Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen ausgeschlossen erscheint und demnach das 3-Methyl-Δ²⁸⁽⁹⁾-menthadien (III.) vorliegen muß. — Das 3-Methyl-3-chlor-Δ⁹⁽¹⁰⁾-menthen (IV.)



stellt man am besten (Ausbeute 75—80%) durch 12-stünd. Stehenlassen des Alkohols II. mit Phosphortrichlorid unter Wasserkühlung dar; angenehm, jedoch nur schwach riechende Fl. vom Kp.₁₀ 92—93°, die schon nach wenigen Tagen einen viel höheren Kp. aufweist und sich bei längerem Aufbewahren in ein gelbes, sauer riechendes Harz verwandelt; liefert bei 3-stünd. Kochen mit K₂CO₃ in A. das 3-Methyl-Δ²⁸⁽⁹⁾-menthadien (III.) als Öl vom Kp.₁₀ 95—97° und [α]_D²⁰ = +29°. Ein viel stärker rechts drehender KW-stoff wurde durch 6-stünd. Kochen des tertiären Alkohols mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat und langsames Dest. des Acetylprod. gewonnen; Kp.₇₆₀ 182—184°; D.²⁰ 0,8400; [α]_D²⁰ = +46,27°; n_D = 1,4724; Mol.-Refr. 50,08, ber. 49,84. Der Kp. dieses KW-stoffs entspricht unter gewöhnlichem Druck dem analoger Prodd., während er bei vermindertem Druck um wenigstens 25° zu hoch erscheint; die Vermutung, daß der KW-stoff bei tiefer Temp. vielleicht ein höheres Mol.-Gew. besitzen könnte, bestätigte sich jedoch nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2067—71. 27/6. [11/6.] Basel. Univ.-Lab. II.)

STELZNER.

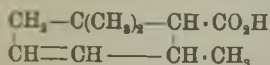
C. J. Enklaar, Zur Hydrierung der aliphatischen Terpenkörper. (Vgl. Vf., Chemisch Weekblad 4. 322; C. 1907. II. 56 u. WILLSTAETTER u. MAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1475; C. 1908. I. 2087.) Hydriert man Ocimen, Geraniol und Linalool bei einer 130° nicht viel übersteigenden Temp. des Nickels und sorgt dafür, daß stets reichlich Wasserstoff im Dampfgemisch vorhanden ist, so erhält man das 2,6-Dimethyloctan, (CH₃)₂CH·(CH₂)₃·CH(CH₃)·CH₂·CH₃, als angenehm würzig riechendes Öl, das gegen verd. Bromlsg., sowie gegen KMnO₄ (gegen letzteres auch in der Wärme) beständig ist u. auch von k. konz. H₂SO₄ nicht angegriffen wird, wodurch es sich leicht reinigen läßt; Kp.₇₆₄ 158—159°; D.¹⁵₄ 0,7327; n_D = 1,4232; Mol.-Refr. 48,32, ber. 48,13. — Daß auch das Myrcen dem Ocimen und Alloocimen

in der Konstitution verwandt ist, folgt daraus, daß man aus Ocimen und Myrcen durch Reduktion mit $\text{Na} + \text{A}$. und nachfolgende Bromierung das gleiche *Dihydrocimentetribromid* vom F. 88° erhält.

Weit weniger einfach verlaufen die Reduktionen mit aktiviertem Wasserstoff, wenn man die Temp. des Ni auf $180-200^\circ$ steigert und die Menge des H im Dampfgemisch herabsetzt; beim *Geraniol* tritt dann neben KW-stoffen auch ein nach Juchtenleder riechender Aldehyd auf, und auch beim *Citral* und *Citronellal* verlief die Rk. unregelmäßig: die Zahl der KW-stoffe erschien vergrößert, und die Alkoholfraktion war nicht mehr einheitlich. Sie besteht beim Geraniol unter diesen Bedingungen nur noch zur Hälfte aus dem von WILLSTAETTER und MAYER gewonnenen *Decanol* (Kp._{13} $109-110^\circ$; D._4 $0,844$; $n_D^{15} = 1,4438$), während der Rest ein *cyclischer Alkohol* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ von der D._{15} $0,906$ war, der mentholartig roch, sich aber vom rac. Menthol KONDAKOWS verschieden erwies, da seine *Phthalestersäure* fest war (F. $169-170^\circ$) und sich in PAe. nicht löste. Als weiteres Nebenprod. der Geraniolreduktion trat in erheblicher Menge noch eine vielleicht nicht einheitliche, wohl aus primär entstehendem Citral hervorgegangene Verb. von der Zus. $\text{C}_{31}\text{H}_{57}\text{O}$ (?) auf; Kp._{21} $192-194^\circ$; D._{15} $0,85$; $n_D^{15} = 1,4564$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2083-87. 27.6. [Mai.] Utrecht. Organ.-chem. Lab. der Univ.; 's Hertogenbosch. Lab. der Höheren Bürgerschule.) STELZNER.

G. Merling, *Über die Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Aldehyde*. (Vorläufige Mitteilung.) Für die Darst. von Aldehyden aus ihren Carbonsäuren (s. nachfolgendes Ref.) beschreibt der Vf. folgendes Verf. Man führt die SS. in die Diphenylamide, $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ über, reduziert diese zu den Diphenylmethylendiaminbasen, $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ u. spaltet letztere durch Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in Anilin und den Aldehyd. — Die Umwandlung der Carbonsäuren in die zugehörigen Diphenylamide erfolgt über die Säurechloride, die Säureanilide und die aus diesen durch PCl_5 gewonnenen Phenylimidchloride, dicke, hellbraune Ole. Letztere werden mit Anilin auf dem Wasserbade erwärmt u. die so erhaltenen Amide in A. mit Na reduziert. Das rohe Diamin wird nach dem Abblasen des A. und überschüssigen Anilins mittels Wasserdampf durch verd. H_2SO_4 in Anilin und den Aldehyd gespalten. — Das Verf. eignet sich besonders zur *Darstellung von Aldehyden aus hydroaromatischen Carbonsäuren*. Die Ausbeute an ersteren schwankt hier zwischen 50 und 80% . Einer allgemeinen Anwendbarkeit ist die Methode in der vorliegenden Form nicht fähig; so konnten aus Benzoesäure nur 20% , nach einer Abänderung des Verf. 30% Benzaldehyd erhalten werden. Bei manchen aliphatischen SS. stellt sich die Ausbeute noch geringer. — Nach dem Verf. wurden die Δ^2 -Cyclogeraniensäure (β -Cyclogeraniensäure), Δ^3 -Cyclogeraniensäure (α -Cyclogeraniensäure), Δ^1 -Cyclogeraniensäure und Δ^4 -Cyclogeraniensäure in ihre Aldehyde übergeführt.

Die Δ^3 -Cyclogeraniensäure (s. nebenst. Formel) wird durch Wasserabspaltung aus einer bereits früher vom Vf. beschriebenen Oxydihydrocyclogeraniensäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 980; C. 1905. I. 1015) erhalten. Sie tritt in zwei stereoisomeren Formen vom F. $75-76^\circ$ u.



vom F. $83-84^\circ$ auf, deren *Anilide* bei 178° und bei $143-145^\circ$ schm. Das Anilid vom F. 178° diente zur Darst. des Δ^3 -Cyclocitral, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Der Aldehyd ist ein carvonartig, stechend riechendes Öl; Kp._4 $53-54^\circ$; Kp._{13} 76° . — Die in analoger Weise aus α - u. β -Cyclogeraniensäure (F. des Anilids der α -Säure $157-158^\circ$, des der β -Säure 162°) gewonnenen Aldehyde erwiesen sich als α - und β -Cyclocitral. — Der aus der α -Säure dargestellte Rohaldehyd war ein Gemenge von gleichen Teilen α - u. β -Cyclocitral; die Umwandlung der α -Säure in Aldehyd ist also von der Ver-

schiebung der Doppelbindung begleitet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 2064—66, 27/6. [4/6.] Miltitz b. Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) SCHMIDT.

H. Staudinger, *Umwandlung der Carbonsäuren in ihre Aldehyde*. Die von MERLING angekündigten Unterss. (s. vorstehendes Ref.) veranlassen den Vf., kurz über Verss. in der gleichen Richtung Mitteilung zu machen. Während Säurechloride nach der GRIGNARD'schen Methode nicht reagieren, gelingt es bei den Imidchloriden, das Cl-Atom mit Mg zur Rk. zu bringen. Die so erhaltenen Mg-Verbb. geben mit W. SCHIFF'schen Basen, die sich mittels SS. leicht in die Aldehyde spalten lassen:



Die Rk. hat wegen der Unbeständigkeit der meisten aliphatischen SCHIFF'schen Base nur eine beschränkte Bedeutung. Sie ist bisher nur bei *Benzanilidimidchlorid* durchgeführt. Man bringt dieses mit Mg in Ä. oder Bzl., dem Essigester zugesetzt worden ist, in Ggw. von J zur Rk. u. kocht einige Zeit. Nach dem Zersetzen mit W. und Abdampfen entzieht man dem Rückstand das *Benzalanilin* mit PAe. oder versetzt den Rückstand mit verd. HCl und destilliert den *Benzaldehyd* mit Wasserdampf ab. — *Oxalanilimidchlorid* und *Isobuttersäureimidchlorid* reagieren mit Mg, ohne daß die betreffenden Aldehyde darzustellen waren. Diphenylessigsäurephenylimidchlorid reagiert nur schwer mit Mg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 2217—19, 27/6. [15/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Chas. H. Herty, *Die optische Drehung von Terpentinen*. Es wird allgemein angenommen, daß französische Terpentine, die durch Dest. des Weichharzes von *Pinus maritima* gewonnen werden, linksdrehend, die amerikanischen Terpentine dagegen, die vorwiegend von *Pinus palustris* stammen, rechtsdrehend sind. J. H. LONG (J. Anal. Appl. Chem. 6, 1) hat von bestimmten Pflanzenindividuen stammende Öle untersucht und hat gefunden, daß von *Pinus palustris* (Long Leaf Pine) stammende Öle rechtsdrehend, solche von *Pinus heterophylla* (Cuban oder Slash Pine) linksdrehend sind. Den rechtsdrehenden Charakter der amerikanischen Terpentine führt LONG auf die Tatsache zurück, daß *Pinus palustris* die vorherrschende Art ist.

Vf. berichtet über eine Unters. der Destillate aus den Weichharzen der beiden hauptsächlich für die Terpentingewinnung in Betracht kommenden Pinusarten. Die Proben stammten aus einer Terpentinfarm in Florida und wurden je 7 verschiedenen, im Alter und auch sonst möglichst gleichartigen Individuen von *Pinus palustris* und *Pinus heterophylla* im Verlauf eines längeren Zeitabschnittes entnommen. Aus den Weichharzen wurden die flüchtigen Öle durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf gewonnen. Es zeigte sich, daß die flüchtigen Öle bei den verschiedenen Pflanzenindividuen große Schwankungen im Drehungsvermögen aufweisen. Im allgemeinen bestätigen die ermittelten Zahlen die LONG'sche Angabe, daß die Öle von *Pinus palustris* rechtsdrehend, solche von *Pinus heterophylla* linksdrehend sind. Dies trifft aber nicht immer zu, da eine Probe von *Pinus heterophylla* rechtsdrehend, eine solche von *Pinus palustris* noch in ausgesprochenerem Maße linksdrehend war. Das Drehungsvermögen ist meist unabhängig von der Jahreszeit, in der die Probenahme erfolgt. Bei einem Individuum von *P. heterophylla* aber war das Drehungsvermögen des Öles während des ersten Halbjahres nahezu konstant, während im zweiten Halbjahre eine ständige Zunahme der Linksdrehung konstatiert werden konnte. Bei einem anderen Individuum von *P. heterophylla* war das Umgekehrte der Fall. Bei einem dritten Individuum verringerte sich die Linksdrehung bis zur Mitte des Jahres u. stieg wieder in der zweiten Hälfte des

Jahres. Aus dem vorhandenen Material lassen sich keine sicheren Schlüsse über die Ursachen dieser Schwankungen ziehen. Bei der Fraktionierung der gewonnenen Öle wurde für dasselbe Volumen Destillat nahezu das gleiche Ansteigen des Kp. ermittelt. Es scheint deshalb, daß die hauptsächlich aus Pinen bestehenden Öle Gemische von d- und l-Pinen sind, und daß das Überwiegen der einen oder anderen Modifikation die optische Drehung bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 863—67. Mai. [2/2.] Chapel Hill. Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

Chas. H. Herty und W. S. Dickson, *Das flüchtige Öl von Pinus serotina*. In den Nadelwäldern an der atlantischen Küste von Nordamerika finden sich Gebiete, in denen, meist gemischt, *Pinus serotina* und *Pinus taeda* vorkommen. Diese werden meist nicht zur Terpentinengewinnung benutzt, weil die Ausbeuten an Weichharz ungünstigere sind als bei den vorherrschenden Arten *Pinus palustris* und *Pinus heterophylla*. Der eigentümliche Geruch des frisch geschlagenen Holzes von *Pinus serotina* veranlaßte die Vff., eine Unters. des flüchtigen Öles vorzunehmen. Das Weichharz von *Pinus serotina* ist reicher an schleimartigen Substanzen als das der gewöhnlichen Pinusarten. Es ist deshalb erforderlich, bei der Dest. mit Wasserdampf die Temp. bis auf 160° zu steigern. Gegen Ende des Sommers und im Herbst nimmt der Gehalt an Schleimsubstanzen so stark zu, daß die Dest. überhaupt nicht mehr durchführbar ist. Das bei der Dest. gewonnene Öl von *Pinus serotina* ist hellgelb gefärbt und besitzt einen angenehmen Geruch, der auf die Ggw. von Limonen hindeutet. Das über CaCl_2 getrocknete Öl zeigte die folgenden physikalischen Konstanten: D_{20}^{20} 0,8478, $[\alpha]_D^{20}$ bei 20° $-105^{\circ} 36'$, Brechungsindex bei 20° 1,4734, SZ. 0, VZ. 1,54, Jodzahl 378. 1 Tl. des Öles erfordert bei 22,5° zur Lsg. 1,35 Tle. 95%ig. A., 4,80 Tle. 90%ig. A., 8,10 Tle. 85%ig. A., 16,20 Tle. 80%ig. A. und 56,00 Tle. 70%ig. A. Bei 172—175° gehen 27,4%, bei 175—180° 57,0%, bei 180—185° 8,4% und oberhalb 185° 7,2% des Öles über. Aus den bei 175—176° übergehenden Anteilen konnte in guter Ausbeute *Limonentetrabromid* (F. 103—104°) erhalten werden. Die Lsg. des Tetrabromids in Chlf. ist linksdrehend (-70°). Das Öl aus *Pinus serotina* zeigte bei Beginn der Versuchszeit ein größeres Sauerstoffabsorptionsvermögen als das Öl aus *Pinus palustris*. Nach 3-monatlicher Einw. des zerstreuten Tageslichtes war aber die Absorption bei beiden Ölen praktisch die gleiche. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 872—74. Mai. [4/2.] Chapel Hill. Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

Roure-Bertrand fils, *Ätherisches Öl aus der Muskatellersalbei*. Vff. haben das 1904 destillierte Öl (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] **3**, 39; C. 1906. II. 535) verseift und als Hauptbestandteil l-Linalool nachgewiesen. Das Öl enthält harzige Bestandteile u. ist daher unl. in 96%ig. A., Aceton, Methylalkohol u. CS_2 , in Bzn. u. Chlf. dagegen in allen Verhältnissen l. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] **7**, 10—11. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

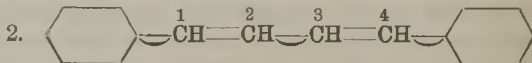
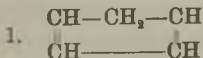
F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle. (Feststellung der Konstitutionsformel des Elemicins und Isoelemicins, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$.)* (Forts. von S. 169.) Das relativ niedrige spezifische Gewicht des durch Fraktionieren gereinigten Elemicins deutete auf eine Verunreinigung durch eine etwa gleich hoch sd. Substanz hin, deren Seitenkette in α, β -Stellung zum Benzolkern eine Doppelbindung enthielt; Körper dieser Art neigen nun, im Gegensatz zu solchen mit der Doppelbindung in β, γ -Stellung, stärker zur Kondensation, bzw. zur Verharzung. Ein zur Herbeiführung einer solchen „Verharzung“ geeignetes, im übrigen aber wenig aggressives Mittel fand sich in der *konzentrierten Ameisensäure*; durch diese wird z. B. das *Anethol*, ein Allylderivat, bereits bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen zerstört,

während das *Safrol*, ein Propenylderivat, unter den gleichen Bedingungen fast unverändert bleibt. — Als die gleiche Rk. auf das *Elemicin* übertragen wurde, resultierten etwa 60% eines jetzt wohl sehr annähernd reinen Öles vom Kp_{10} 144 bis 147°, D_{20} 1,063 und $n_D = 1,52848$. Das *Elemicin* besitzt demnach tatsächlich die von der Theorie geforderte höhere D. als 1,05 und dürfte demnach, wie Vf. schon früher vermutet hat, das *1-Allyl-3,4,5-trimethoxybenzol*, $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_3$, sein. Daß in dem daraus durch Behandeln mit Alkalien oder Dest. über Na darstellbaren *Isoelemicin* das analoge *1-Propenyl-3,4,5-trimethoxybenzol*, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OCH_3)_3$, vorliegt, ließ nunmehr auch die für Propenylderivate charakteristische leichte B. eines gut krystallisierenden *Dibromids*, $C_{13}H_{16}O_3Br_2$, erkennen. Letzteres entstand, als die aus reinem *Elemicin* gewonnene Probe (Kp_{10} 153–156°; D_{20} 1,073; $n_D = 1,54679$) mit Brom in CCl_4 vereinigt und die Lsg. dann im Vakuum bei 50° eingedunstet wurde; Krystalle aus $PAc.$, F. 89–90° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2183–87. 27/6. [15/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

Heinrich Wieland und Hans Stenzl, *Additionen der höheren Stickstoffoxyde an doppelungesättigte Kohlenwasserstoffe. Über einen neuen Fall von 1,4-Addition.* Die Vff. untersuchen die Addition der höheren Stickstoffoxyde an *Diphenylbutadien*, $C_6H_5 \cdot CH=CH-CH=CH \cdot C_6H_5$, *Cyclopentadien* (1.) und an das seiner Konstitution nach noch nicht ergründete *Dicyclopentadien*, und zwar insbesondere in bezug auf den örtlichen Verlauf der Additionen.

1. Die Reaktion des Diphenylbutadiens. Läßt man auf eine Lsg. von *Diphenylbutadien* nitrose Gase einwirken, so entsteht fast ausschließlich das Additionsprod. von $2NO_2$. Durch Reduktion wurden aus dieser Verb. in fast allen Fällen die beiden NO_2 -Gruppen als NH_2 abgespalten, doch gelang es, in geringer Menge ein *Diphenylbutadiendiamin* zu isolieren und damit zu beweisen, daß die Additionsverb. ein Nitrokörper ist. Durch Alkali wird aus dem Additionsprod. salpetrige S. abgespalten, und es entsteht ein *Mononitrodiphenylbutadien*, $C_6H_5 \cdot C(NO_2)=CH-CH=CH \cdot C_6H_5$. Für das erste Additionsprod. konnten schließlich die Konstitution $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH=CH \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$ dadurch bewiesen werden, daß bei der Oxydation mit Ozon (neben Benzaldehyd) *Phenylnitromethan* in großen Mengen entsteht, was nach Ansicht der Vff. aus einer Verb. $C_6H_5 \cdot C(NO_2)H \cdot C(NO_2)H \cdot CH=CH \cdot C_6H_5$ nicht möglich wäre. Es handelt sich demnach um eine 1,4-Addition. Die Verb. zeigt die ausgesprochene Tendenz, in das Bindungssystem der Muttersubstanz zurück zu gehen und sehr geringe Neigung, alkoholisches KOH unter B. von aci-Nitrosalzen zu addieren und damit in die hydrierte Reihe überzugehen. Dies erklären die Vff. daraus, daß das Diphenylbutadien (2.) durch Ausgleich der

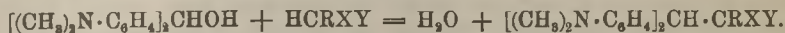


Partialvalenzen von 1 und 4 mit den Restaffinitäten der Benzolringe besonders stark gesättigten, nahezu aromatischen Charakter, und damit geringe Neigung zur B. partiell hydrierter Verbb. habe.

2. Cyclopentadien. Das Cyclopentadien bildet zwar ein krystallinisches Anlagerungsprod., dieses geht aber schnell in einen polymeren, amorphen Körper über und ist anscheinend kein echtes Nitrosit, sondern ein Pseudonitrosit. Die Stellung der Addenden ließ sich nicht bestimmen. Ähnlich verläuft die Addition von Nitrosylchlorid.

3. Dicyclopentadien liefert mit N_2O_5 ebenfalls ein Pseudonitrosit. Dasselbe gibt beim Kochen mit A. das halb molekulare Nitroxim I. Mit Alkali wird Stickoxydul abgespalten. Dabei addiert sich A. zu einem Nitroäther II. Ein Nitrodicyclopentadien konnte nicht erhalten werden.

Ersatz des Hydroxyle des Michlerschen Hydrols durch Alkylmethylenreste. Wenn das Tetramethyldiaminobenzhydrol mit den Alkylmethylenverb. wie ein Keton reagieren würde, müßte 1 Mol. des Hydrols sich mit 2 Mol. der Alkylmethylenverb. vereinigen. Da sich das Hydrol aber nur mit 1 Mol. Methylacetessigester und Methylacetylaceton verbindet, so liegt kein Grund vor, für diese Verb. eine andere Bildungsweise als die folgende anzunehmen:



Diese Verb. geben mit k. Essigsäure eine farblose Lsg., die in der Hitze intensiv blau wird; in Ggw. von Dimethylanilin spalten sie sich in die *Leukobase des Krystallvioletts* u. die betreffende Alkylmethylenverb. Der *Tetramethyldiaminobenzhydrolmethylacetyllessigäuremethylester*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{COOCH}_3$, F. 113—114° (Hg-Bad), zerfällt sogar in Ggw. von Semicarbazid in Methylacetessigester und *Tetramethyldiaminobenzhydrolsemicarbazid*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, F. 185—187° unter Zers. (Capillare). Unter dem Einfluß von konz., alkoh. Kalilauge erleidet der genannte Ester zum Teil die Säure-, zum Teil die Ketonspaltung u. liefert dabei: 1. *Tetramethyldiaminobenzhydrol- α -propionsäure*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$, sintert in der Capillare bei 170° u. schm. bei 190°, schm. auf dem Hg-Bad bei 195—198° unter Zers. *Äthylester*, F. 103—104° (Capillare). 2. *Tetramethyldiaminobenzhydrolbutanon*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, F. 144—145° (Hg-Bad). *Semicarbazon*, sintert in der Capillare bei 200°, schm. unter Zers. bei 215—226°. — Das *Tetramethyldiaminobenzhydrolacetylaceton*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$, F. 140—143° (Capillare), wird durch alkoh. Kalilauge in Tetramethyldiaminobenzhydrolbutanon verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1277—80. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

J. Rainer, *Zur Kenntnis der Nitrobenzoylbenzoesäuren.* (Vgl. H. LANG, Monatshefte f. Chemie 26. 971; Basler chem. Fabrik, DRP. 148110; C. 1905 II. 1491; 1904. I. 328.) Der Vf. stellte auf Veranlassung von G. GOLDSCHMIEDT die verschiedenen bekannten Nitrobenzoylbenzoesäuren her und verglich sie und ihre Methylester. Nach LANG [Eintragen von wasserfreier Benzoylbenzoesäure in HNO_3 (D. 1,52) u. 4—5-stdg. Stehen bei Zimmertemp.] entsteht eine *Nitrobenzoylbenzoesäure* vom F. 183—184° (186—187° korr.), deren *Methylester* leicht gelb gefärbte Prismen (aus Methylalkohol) bildet vom F. 98—99°. — Nach dem Patent der Basler chem. Fabrik (Benzoylbenzoesäure, in wasserfreier H_2SO_4 gelöst, mit Mischsäure unter Kühlung behandelt, dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50° erwärmt) entstehen farblose Prismen (aus Essigsäure) vom F. 183—184° (186—187° korr.), deren *Methylester*, schwach gelb gefärbte Prismen aus Methylalkohol, bei 98—99° schm. — Aus 4-Nitrophthalsäureanhydrid, Bzl. und AlCl_3 entsteht bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad eine Säure, quadratische Blättchen (aus Methylalkohol) vom F. 212°, die nicht identisch sein kann mit KLIEGLs *o-Benzoyl-p-nitrobenzoesäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 294; C. 1905. I. 617) vom F. 161—162° u. deshalb wahrscheinlich *o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure* ist. In der methylalkoh. Mutterlauge derselben findet sich die isomere *o-Benzoyl-p-nitrobenzoesäure*, feine, weiche, schwach gefärbte Nadeln, F. 160,5—161,5° (164—165° korr.). *Methylester* derselben, F. 105—106° (korr.). — Diese Unters., wie die Feststellung von Mischschmelzpunkten ergibt also, daß die LANGsche Nitrobenzoylbenzoesäure nicht identisch ist mit der von KLIEGL, sondern mit der der Basler chem. Fabrik, und die aus seiner Nitrosäure erhaltene Amino-benzoylbenzoesäure (Reduktion mit Ferrohydroxyd in ammoniakalischer Lsg.) im Gegensatz zu seinen Angaben die *m-Aminobenzoyl-o-benzoesäure* [gelbe Krystalle, F. 165—166° (174—175° korr.)] ist. (Monatshefte f. Chemie 29. 177—80. 21/3. 1908. [19/12.* 1907.] Chem. Lab. d. deutschen Univ. Prag.) BLOCH.

Hans v. Liebig, *Über die Vereinigung von Benzilsäure mit Aminen*. In ähnlicher Weise wie Benzilsäure mit Phenolen Tritansäuren liefert (LIEBIGS Ann. 360. 244; C. 1908. I. 2169, vgl. auch S. 171) reagieren auch Amine mit Benzilsäure bei 180—200°, doch entstehen teilweise höher molekulare Verbb. Aus Anilin u. Benzilsäure entsteht eine Verb. $C_{60}H_{49}O_5N_3$. Nadeln aus Bzl. F. 176°; unl. in Soda, ll. in A., l. in konz. H_2SO_4 mit tief braunroter, dann hell gelbbrauner Farbe. o Toluidin liefert drei in Soda unl. Körper. — Verb. $C_{68}H_{55}O_5N_3$, sl. in A. F. 185°. Nadeln aus A. Färbt H_2SO_4 tief violettbraun, dann heller. — Verb. $C_{63}H_{46}O_6N_3$. Feine Nadeln aus Bzl. F. 208°. Zuerst l. in sd. A.; nach dem Umkristallisieren aus A. swl. in Alkohol. — Verbindung $C_{31}H_{17}ON$ (2-Amino-3-methyltritan säurelactam, $(C_6H_5)_2C=CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO-NH$) Nadeln aus Bzl. F. 278°; unl. in sd. A. Färbt H_2SO_4 schwach gelb. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 47—48. 1/6. Gießen. Chem. Lab. der Univ. Gießen.)

POSNER

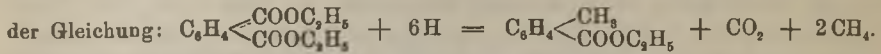
W. Ipatjew, W. Jakowlew und L. Rakitin, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken*. XV. *Hydrogenisation von Anthracen und Phenanthren in Gegenwart von Nickeloxyd*. Vf. gibt zunächst eine Literaturübersicht u. betont, daß seine Methode sich von ähnlichen anderer Forscher durch die Einführung zweier neuer Faktoren unterscheidet: den hohen Druck und das Nickeloxyd als Katalysator. — Das Prod. der vollen Hydrogenisation des Anthracens wird erst nach dreimaliger Bearbeitung erhalten. Nach der ersten Hydrogenisation bei 260 bis 270° erhält man 25 g Anthracen und 2 g Nickeloxyd (Druck: 100—125 Atm.) ein Gemisch von KW-stoffen, aus dem man *Tetrahydroanthracen*, $C_{14}H_{14}$, vom F. 103 bis 105° ausscheiden konnte. — Für die zweite Hydrogenisation wurde das Prod. der ersten der gleichen Behandlungsweise von neuem unterworfen. Es resultierte zumeist *Dekahydroanthracen*, $C_{14}H_{20}$; Tafeln vom F. 73—74°. — Zur dritten Hydrogenisation diente die letztere Verb.; man erhielt zunächst eine Fl. vom Kp. 272—277°, die der Formel des Perhydroanthracens entspricht. Aus 23 g Ausgangsmaterial erhält man 18 g reines Reaktionsprod. Aus der Fl. scheiden sich beim Stehen Kristalle von reinem *Perhydroanthracen*, $C_{14}H_{24}$, vom F. 88—89° aus. Es reagiert weder mit Brom, noch mit konz. Nitrierungsgemisch. Das nachbleibende fl. Prod. zeigt dieselben chemischen Eigenschaften, wie das feste; F. —3°. Über seine Struktur läßt sich augenblicklich nichts Bestimmtes sagen. — Neben den angegebenen festen und fl. Prodd. entstehen bei der stufenweisen Hydrogenisation gasförmige Verbb. unter Abscheidung von Kohle.

Hydrogenisation des Phenanthrens. Die Versuchstemperatur wurde in diesem Falle bis zu 400° gesteigert, ohne daß Zers. eingetreten wäre. Bei der ersten Hydrogenisation entsteht neben festem *Dihydrophenanthren*, $C_{14}H_{12}$, vom Kp. 310 bis 318°, *flüssiges Tetrahydrophenanthren*, dessen Pikrat in orangefarbenen Nadeln kristallisiert und den F. 105—106° hat. Die zweite Hydrogenisation gab *Oktohydrophenanthren*, $C_{14}H_{18}$, vom F. —4 bis —5°; es scheint kein einheitlicher Körper zu sein, trotz der theoretischen Ausbeute. Endlich resultiert bei weiterer Hydrogenisation *Perhydrophenanthren*, $C_{14}H_{24}$, vom Kp. 266—276°. Trotzdem das Prod. innerhalb weiter Grenzen sd., besteht es nur aus dem KW-stoff $C_{14}H_{24}$, wie die Analyse der einzelnen Fraktionen zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 996—1000. 13/4. [12/3.] St. Petersburg.)

LUTZ.

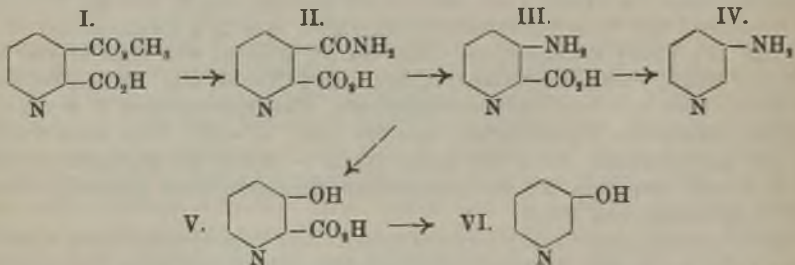
W. Ipatjew und O. Philipow, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken*. XVI. *Hydrogenisation aromatischer Äther, Ester und Säuren in Gegenwart von Nickeloxyd*. Hydrogenisiert man *Phenyläther* bei 100 Atm. Wasserstoff-

druck während 10–12 Stdn. ($t = 230^\circ$) in Ggw. von Nickeloxyd, so erhält man *Hexahydrobenzol*, *Hexahydrophenol* u. *Cyclohexyläther*, $C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{11}$, vom Kp. 275 bis 277°. Entsprechende Verss. zeigten, daß bei dieser Rk. zunächst eine Spaltung, hierauf die Hydrogenisation der Spaltungsprodd. und zum Schluß die Ätherbildung unter dem Einfluß von Nickeloxyd erfolgt. — *Phthalsäureäthylester* im Hochdruckapp. unter ähnlichen Bedingungen bei 250, 300 u. 325° behandelt, liefert *o-Toluylsäure*, *Phthalsäure*, *Methan* u. CO_2 , neben geringen Mengen von *Benzoesäure* nach



Phthalsäure, in Form des Kaliumsalzes im Hochdruckapp. in Ggw. von Nickeloxyd bei 300° hydrogenisiert, liefert *trans-Hexahydrophthalsäure*, *Methan* u. *Benzoesäure*. Daß die Hydrogenisation nur in Ggw. von Nickeloxyd u. unter Druck stattfindet, konnte durch Parallelverss. leicht gezeigt werden. — Einen eigenartigen Einfluß übt die Natur des Kations bei der Hydrogenisation der *Benzoesäure* aus. Während nämlich das Natriumsalz in glatter Rk. vorzügliche Ausbeuten an *Hexahydrobenzoesäure*, $C_6H_{11} \cdot COOH$, liefert, erhält man bei Verwendung des Kaliumsalzes ungenügende Resultate. Auch geht die Hydrogenisation im letzteren Falle viel langsamer vor sich, als im ersten. Das hexahydrobenzoesaure Calcium, $(C_6H_{11}COO)_2Ca + 4\frac{1}{2}H_2O$, ist in W. unl. — Natriumbenzoat gibt im Gemenge mit Nickeloxyd bei gewöhnlichem Druck und 300° keine Hexahydrobenzoesäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1001–7. 13/4. [13./3.] St. Petersburg.) LUTZ.

Alfred Kirpal, *Über den Abbau des Chinolinsäure- β -esters*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 28. 439; C. 1907. II. 818.) Wie bei dem α -Methylester ist dem Vf. nun auch beim Chinolinsäure- β -methylester der Abbau geglückt, und zwar auf dem Weg Chinolinaminsäure (2), β -Aminopicolinsäure, β -Aminopyridin, β -Oxypicolinsäure und β -Oxypyridin. Zwischen der Neutralisation und der Diazotierung der



Aminopyridinsäuren zeigt sich ein gewisser Parallelismus, die γ -Stellung der NH_2 -Gruppe übt in beiden Fällen eine spezifisch hemmende Wrkg. aus.

β -Aminopicolinsäure, $C_6H_6O_2N_2 + H_2O$ (III.); aus *Chinolinaminsäure* (2) (II.) u. alkal. Bromlauge; schwach gefärbte Tafeln, F. 210° (aus wenig W.) unter CO_2 -Abspaltung und B. von β -Aminopyridin (IV.); läßt sich in Übereinstimmung mit H. MEYER (Monatshefte f. Chemie 23. 942; C. 1903. I. 296) glatt titrieren. — Cu-Salz; silbergraue, glänzende Nadelchen. — Die Säure läßt sich in saurer, wss. Lsg. leicht diazotieren; beim Verkochen entsteht β -Oxypicolinsäure, $C_6H_5O_2N$ (V.); farblose Prismen oder dreikantige Täfelchen (aus W.), F. 215°; gibt bei der trocknen Dest. β -Oxypyridin (VI.). (Monatshefte f. Chemie 29. 227–32. 21/3. 1908. [19/12.] 1907.] Chem. Lab. der deutschen Univ. Prag.) BLOCH.

M. Scholtz, *Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff*

und fünfwertigem, asymmetrischem Stickstoff. Das Auftreten beständiger, durch FF., Löslichkeit, Krystallform und optische Aktivität unterschiedener Stereoisomere ist bisher nur bei solchen Piperidinderivaten mit 5wertigem asymm. Stickstoff festgestellt worden, die in α -Stellung zum N-Atom einen größeren Substituenten enthalten; offenbar handelt es sich hierbei in dem Sinne um eine Art „sterischer Hinderung“, daß durch die Raumerfüllung dieses Substituenten der am benachbarten Stickstoff vorhandenen Atomgruppierung Stabilität verliehen wird. Wie Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3627; **38**. 593; C. **1904**. II. 1509; **1905**. I. 750. 1028; vgl. auch SCHOLTZ, PAWLICKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1289; C. **1905**. II. 1411), bereits nachgewiesen hat, scheint auch das Mengenverhältnis, in welchem die beiden Stereoisomeren entstehen, von der Größe der Radikale abhängig zu sein. Um nun den Einfluß der α -Substituenten auch bezüglich der mehr oder weniger nahen Stellung zum N-Atom kennen zu lernen, hat Vf. nunmehr das *Verh. von analogen quartären α - und β -Pipicolinderivaten* miteinander verglichen, indem er das α - und β -Methylpiperidin äthylierte und dann Benzyljodid oder -bromid anlagerte. Hierbei wurden in allen Fällen identische Verb. gewonnen; da nun ferner nach früheren Verss. des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3015; C. **1901**. II. 1020) bei der Anlagerung von optisch aktivem Amyljodid an inaktives N-Methyl- α -pipicolin, trotzdem in der so dargestellten quartären Verb. sowohl C-, als auch N-Stereoisomerie möglich war, sich ebenfalls ein einheitliches Prod. bildete, so scheint die *Methylgruppe*, gleichgültig, ob sie direkt am asymm. N-Atom haftet oder als Substituent im Piperidinring auftritt, nicht genügenden Einfluß zu haben, um die Entstehung zweier beständiger Stereoisomere zu sichern.

Zur *Darst. von reinem α -Picolin* wurde nach LADENBURG bei 128—134° sd. Rohpicolin in das HgCl₂-Doppelsalz verwandelt u. dieses bis zum konsanten F. 154° umkrystallisiert; die dann regenerierte Base hatte den korr. Kp. 129,5° und lieferte bei der Reduktion mit Na + A. ein α -Pipicolin, das nach der Reinigung über das Chlorhydrat (F. 205°) bei 118—119° sd. — Das mit C₂H₅Br + KOH bereitete *N-Äthyl- α -pipicolin*, CH₃·C₅H₉N(C₂H₅), wurde nach HOHENEMSER u. WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2520; C. **99**. II. 775) mittels Weinsäure gespalten; bei diesen Verss. krystallisierte jedoch — wahrscheinlich infolge geringer Differenzen in der Temperatur — zunächst das Bitartrat der *l*-Base ($\alpha_D = -98,3^\circ$) aus, während die Mutterlauge das entsprechende Salz der *d*-Base lieferten, die im 1 dcm-Rohr + 48° drehte. — Die *l*-Base verwandelte sich mit Benzyljodid rasch in eine Krystallmasse von *N-Äthylbenzyl- β -pipicoliniumjodid*, CH₃·C₅H₉(C₆H₅)(CH₂·C₆H₅)·J; Prismen aus A. + Ä. oder verdunstendem Wasser; F. 230°; sll. in W., A., Chlf.; $[\alpha]_D = -52,5^\circ$. — Das analoge, mit Benzylbromid dargestellte *Bromid*, C₁₁H₁₄NBr, war ebenfalls einheitlich, drehte aber nach rechts; Nadeln, F. 237°; sll. in W., A., Chlf.; $[\alpha]_D$ in absol. A. = +20°. — Ebenso entstand aus *inakt. N-Äthyl- α -pipicolin* mit C₆H₅·CH₂·Br nur ein *inakt. N-Äthylbenzyl- α -pipicoliniumbromid* (F. 204°).

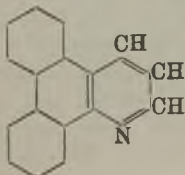
Auch das β -Pipicolin (Kp. 125—126°) setzte sich mit C₂H₅Br + KOH äußerst heftig um; das bei 145,5—146,5° sd. *N-Äthylderivat* wurde wiederum mit Weinsäure gespalten; das sich in Krystallen ausscheidende Bitartrat gehörte der *l*-Base an, die ein $D_{17} = 0,8095$ und ein $[\alpha]_D = -3,2^\circ$ aufwies. — Da auch die nicht äthylierte Base nur ein spez. Drehungsvermögen von nur 3,98° hat, so scheint die Rotationskraft der β -Pipicolins und seiner Derivate durchgängig weit schwächer zu sein als das der entsprechenden α -Verbb. — Das *N-Äthylbenzyl- β -pipicoliniumjodid*, C₁₁H₁₄NJ, hatte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das α -Derivat und war ebenfalls einheitlich; Nadeln aus A. + Ä.; F. 174°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2005—9. 27/6. [2/6.] Greifswald. Pharm. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

E. Besthorn, Über das α -Chinolyphenylketon. Der von BESTHORN u. IBELE

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1236; C. **1904**. I. 1361) beschriebene und als α, α -Dichinolykton, $(C_6H_5N)_2CO$, aufgefaßte rote Chinolinfarbstoff kann die angegebene Konstitution nicht besitzen, da einerseits der Vers., ihn synthetisch durch Dest. von chinaldinsäurem Calcium zu erhalten, lediglich Dichinolyl ergab, und die im folgenden beschriebene Darst. des α -Chinolylphenylketons unter Berücksichtigung der Angaben von REMFRY u. DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1007; C. **1908**. I. 1705) über das γ -Chinolylphenylketon erkennen läßt, diese Chinolylylketone vollkommen farblos sind und auch keine Neigung zeigen, in Verb. von Farbstoffcharakter überzugehen. — Trägt man $AlCl_3$ in eine Benzollsg. von Chinaldinsäurechlorid (vergl. das nachsteh. Ref.) ein und erwärmt 1—2 Stdn., so scheidet sich eine braune, sirupöse Doppelverb. ab, die nach vorsichtigem Zers. mit Eisstückchen u. Alkalisieren das α -Chinolylphenylketon, $C_9H_8N \cdot CO \cdot C_6H_5$, in reichlicher Menge, liefert. Blättchen aus Bzl.; F. 110—111°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2001—3. 27/6. [4/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

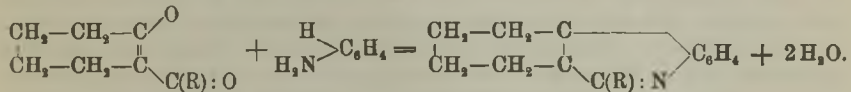
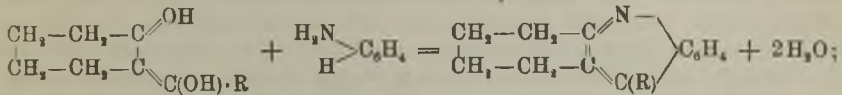
E. Besthorn, *Nochmals über das Chinaldinsäurechlorid*. Die verschiedene Wirkungsweise des frischen und des schon einmal mit Chinaldinsäure in Rk. gebrachten Thionylchlorids (BESTHORN, IBELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2330; C. **1906**. II. 437) hat sich nunmehr dahin aufgeklärt, daß das betreffende KAHLBAUM'sche Präparat beträchtliche Mengen Zinnchlorid enthielt. Letzteres bildet mit Chinaldinsäure eine wl. Verb., die in $SOCl_2$ und organischen Solvenzien swl. ist und die S deshalb der weiteren Einw. entzieht. Wendet man dagegen zinnfreies Thionylchlorid an, so erhält man in wenigen Minuten das wirkliche Chinaldinsäurechlorid als in absol. Ä. und Bzl. sl., ausgezeichnet krystallisierende Verb. vom F. 97—98°, deren Molekulargewichtsbest. auf die einfache Formel zutreffende Werte ergibt (vgl. auch BESTHORN, IBELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1236; C. **1904**. I. 1361). — Das von H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2488; C. **1905**. II. 636), sowie H. MEYER und TURNAU (Monatshefte f. Chemie **28**. 153; C. **1907**. I. 1588) als in organischen Solvenzien unl. amorphe Substanz vom F. 170° beschriebene „Chinaldinsäurechlorid“ dürfte ebenfalls zinnhaltig sein. — Zum Nachweis von Zinnchlorid in Thionylchlorid kann man sich nach BAEYER des Triphenylmethylchlorids bedienen, das hiermit die in $SOCl_2$ mit gelber Farbe l., zuerst von KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3818; C. **1902**. I. 44) erwähnte Doppelverb. liefert; noch charakteristischer ist die Reaktion mit Tri-*p*-jodphenylmethylchlorid, $(J \cdot C_6H_4)_3C \cdot Cl$ (BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 590; C. **1902**. I. 821), da in diesem Fall eine fuchsinrote Färbung auftritt. — Das Thionylchlorid läßt sich vom Zinnchlorid durch Eintragen von Chinaldinsäure oder auch des weit billigeren Chinolins befreien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2003—4. 27/6. [4/6.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.) STELZNER.

Friedrich Herschmann, *Über das 9,10-Phenanthrochinolin*. Da die SKRAUP'sche Rk. auf Amine der Phenanthrenreihe bisher nicht übertragen war, hat Vf. das 9-Aminophenanthren mit Glycerin u. H_2SO_4 unter Zusatz von Nitrobenzol als Oxydationsmittel durch 4—5-stdg. Erhitzen auf 145—150° kondensiert. Ausbeute 4 g Rohprod. aus 6 g Amin. Das aus A. in Nadeln vom F. 174° krystallisierende 9,10-Phenanthrochinolin der nebenstehenden Formel ist in organ. Solvenzien ll., in W. unl. — Nitrat, $C_{17}H_{21}N, HNO_3$. Krystalle aus A.; F. 240°. Das aus Aceton durch verd. HCl gefällte Chlorhydrat ist in A. sl., färbt sich bei 245° dunkel und schm. bei 248°. — Bei der Kondensation des 2-Aminophenanthrenchinons mit Glycerin entstand ein rotbrauner, in Essigsäure ll., in HCl und H_2SO_4 schwer l. Körper; von organ. Solvenzien nimmt ihn nur das Anilin, u.

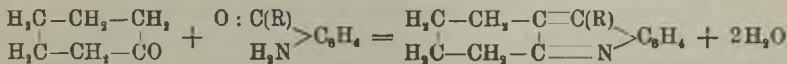


zwar mit intensiv roter Farbe, auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1908—2000. 27/6. [6/6.] Berlin.)
STELZNER.

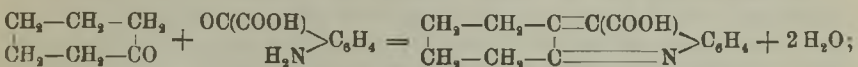
W. Borsche, *Über Tetrahydroacridin und eine neue Acridinsynthese*. Wie Vf. (LIEBIGS Ann. 359. 49; C. 1908. I. 1548) nachgewiesen hat, lassen sich die aus Arylhydrazonen hydroaromatischer Ketone leicht darstellbaren Tetrahydrocarbazole durch Dest. über PbO zu Carbazolen dehydrieren; die Erwartung, daß die Cyclohexanone in ähnlicher Weise auch als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Acridinen und Phenanthridinen verwertbar sein würden, wenn man sie an Stelle der aliphatischen Ketone zu den mit diesen bereits durchgeführten Chinolinsynthesen verwendete und den dabei resultierenden Tetrahydrodibenzopyridinen wie oben angegeben 4 Atome H entzog, hat sich erfüllt. — In Gemeinschaft mit H. Tiedtke und W. Rottseper durchgeführte Verss. zeigten, daß bei der Kondensation von α -acylierten Cyclohexamethylenketonen mit Arylaminen sich gewöhnlich nur schwer trennbare Gemische von hydrierten Acridinen und Phenanthridinen bilden:



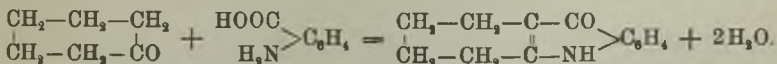
Ausschließlich zu Tetrahydroacridinen führen dagegen die Kondensationen von aromatischen *o*-Aminoaldehyden und -ketonen mit solchen hydroaromatischen Ketonen, die neben dem Carbonyl eine Methylengruppe haben:



und die der PFITZINGERSCHEN Cinchoninsäuresynthese nachgebildete, bei mehrstündigem Erwärmen des Cyclohexamethylenketons mit Isatin + konz. Alkali eintretende Rk.:



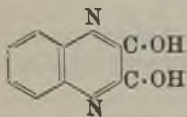
durch Abspalten von CO₂ aus der entstehenden Tetrahydroacridin-*ms*-carbonsäure gewinnt man das Tetrahydroacridin u. hieraus durch Oxydation das Acridin selbst. Tetrahydroacridon entstand, wie später ausführlicher beschrieben werden soll, beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Cyclohexanon:



Zur Gewinnung von Tetrahydroacridin kann man *o*-Aminobenzaldehyd u. Cyclohexanon zunächst einige Zeit auf 100°, dann auf 130° erhitzen oder auch durch 24-stdg. Stehenlassen in alkoh. Lsg. unter Zusatz einiger Tropfen 10%ig. NaOH kondensieren. Charakteristisch angeordnete Täfelchen aus Lg.; F. 54,5—55°. — Pikrat. Gelbe, sich beim Erhitzen dunkel färbende Nadelchen aus A.; F. 208 bis 209°. — Pt-Salz, (C₁₂H₁₂N)₂·H₂PtCl₆. Bräunlichgelbe Nadelchen aus A. + etwas HCl; F. 233—235°. — Au-Salz, 3C₁₂H₁₂N·HCl, 2AuCl₃. Gelbes, bei 156—158° schm. Krystallpulver aus HCl-haltigem A. — Jodmethylat, C₁₂H₁₂N, CH₃J. Gelbes

Krystallpulver aus A. + Ä.; F. 202—204° nach voranfgehendem Sintern. — Die *Tetrahydro-ms-acridincarbonsäure* entstand bei 24-stdg. Erwärmen von Cyclohexanon mit *Isatin* in A. bei Ggw. von 33%ig. KOH, Abfiltrieren der durch W. fällbaren, harzigen Nebenprodd. u. Zufügen von Essigsäure zu 90% der Theorie. Blättchen aus A.; F. 284—286° unter Gasentw.; ll. in verd. SS. und Ammoniak. Das Chlorhydrat fällt aus h. HCl in Nadeln vom F. 233° aus, die beim Aufbewahren HCl verlieren. — Bei kurzem Erhitzen über den F. geht die S. unter CO₂-Abspaltung in *Tetrahydroacridin* über. — Letzteres wird, ebenso wie seine *ms*-Carbonsäure, bei langsamem Dest. über Bleioxydasbest im CO₂-Strom zu *Acridin* dehydriert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2203—8. 27/6. [15/6.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. der Univ.)
STELZNER.

O. Hinsberg, *Notiz über Oxychinoxaline*. Unter den Namen Dioxäthylenphenylendiamin, Dioxchinoxalin und Phenylencamid sind 5 Verbb. C₂H₈O₂N₂ bekannt, welchen auf Grund ihrer B. dieselbe Strukturformel zugeschrieben wird. Indessen ist die Identität nicht in allen Fällen mit Sicherheit nachgewiesen, wohl zum Teil wegen mangelnder Angaben über den F., der über 400° liegt. Zur Klärung der Frage macht Vf. einige Mitteilungen. — Die Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 784 von HINSBERG und POLLAK gemachte Angabe, das von ihnen dargestellte *Dioxchinoxalin* sei mit dem von BLADIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 674) beschriebenen Prod. identisch, hat sich als irrtümlich erwiesen, da nur letztere Verb. mit 1 Mol. H₂O krystallisiert. — Dagegen ist erstere Substanz sicher identisch mit dem *Phenylencamid* von R. MEYER und SEELIGER und mit dem von MOTYLOWSKI; ebenso stimmt sie mit dem *Dioxäthylenphenylendiamin* von ASCHAN überein. Die genannten 4 Verbb. sind wegen ihrer chemischen Eigenschaften als Dioxchinoxalin zu bezeichnen und besitzen nebenstehende Formel. — Vf. antwortet auf eine Bemerkung MOTYLOWSKIS. Das von letzterem Autor beschriebene Oxydationsprod. des Oxydihydrochinoxalins vom F. 269° ist wahrscheinlich identisch mit dem 2-Oxychinoxalin des Vfs. (F. 265°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2031—33. 27/6. [9/6.] Freiberg i. B.)
JOST.



L. Hugouenq und A. Morel, *Beitrag zur Kenntnis der Konstitution der Proteinstoffe. Neue Methode zur Hydrolyse mit Hilfe von Fluorwasserstoffsäure*. Nach den Erfahrungen der Vff. haften den jetzt gebräuchlichen Hydrolyse-mitteln, wie Barytwasser, H₂SO₄ und HCl, sehr viele Mängel an. Als vorzügliches Mittel zur Spaltung der Proteinstoffe hat sich 20—25%ig. HF bei Wasserbadtemp. erwiesen. Die Hydrolyse wird in Bleigefäßen mit Bleirückflußkühler ausgeführt. Die Erhitzungsdauer schwankt zwischen 48 und 100 Stdn., je nach der Beständigkeit der Substanz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1291—93. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

Zd. H. Skraup, *Über Desaminoproteine*. Der Vf. gibt eine Charakteristik der von ihm und seinen Schülern aus Casein, Glutin, Ovalbumin, Globulin u. Edestin mit HNO₃ erhaltenen Desaminoproteine u. der Schlüsse, welche die Desamidierung auf die Anordnung der Spaltprodd. in den betreffenden Proteinen selbst zuläßt (vgl. darüber auch Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 91; C. 1908. I. 1709). Im Bau der Proteine, in welchem sich zweifellos sterische Hinderungen geltend machen werden, dürften solche betreffs der freien NH₂-Gruppe des Lysins (in manchen auch des Arginins) nicht bestehen, u. diese beiden Spaltprodd. dann für chemische Agenzien zugänglicher und mehr an der Oberfläche des Proteins anzunehmen sein. Wahrscheinlich gilt KOSSELS Annahme, nach welcher der Argininrest den Kern der

Proteine bildet, für die meisten der bisher vom Vf. mit HNO_3 behandelten *Proteine* nicht. (Biochem. Ztschr. 10. 245—48. 26/5. [17/4.] II. Chem. Lab. d. Univ. Wien.)
BLOCH.

J. Dugast, *Über eine Änderung der Eigenschaften des Glutens in Gegenwart von schwefliger Säure*. Nach einer Desinfektion pestverdächtiger Schiffe durch SO_2 -Gas war von den Besitzern der Mehl- und Griesladungen darüber geklagt worden, daß durch diese Räucherung mit SO_2 das Mehl und der Gries ihr Gluten verloren hätten. Nachprüfungen ergaben, daß in der Tat bei der üblichen Glutenbest. weniger W. zur Pastenbildung notwendig war, daß diese Paste leicht zerriß und ihre Elastizität verloren hatte, und daß schließlich beim Waschen das Gluten an der Haut festklebte, so daß es nicht gesammelt werden konnte. Diese Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Glutens waren keine vorübergehenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1287—88. [15/6.]) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

J. Weisberg, *Über eine in verdorbenen Rüben aufgefundene linksdrehende Substanz*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 505—8. Juni. — C. 1908. II. 79.)
MEISENHEIMER.

Mitsumaru Tsujimoto, *Über einige japanische Pflanzenöle*. (Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind. 15. 140—43. 167—70. — C. 1908. I. 1937.)
ROTH-Cöthen.

Roure-Bertrand fils, *Über die Verteilung der Riechstoffe innerhalb der Pflanzen*. Aus einer Reihe früherer Unterss. geht hervor, daß es recht verschiedenartige Ursachen sind, welche die Verteilung der Riechstoffe innerhalb der einzelnen Organe einer Pflanze regeln und die Ansammlung dieser Substanzen an diesem oder jenem Punkt der betreffenden Pflanze zur Folge haben. Nach CHARABOT bilden sich die Oxydationsprod. der Alkohole besonders gern in den Blüten, also sollte das äth. Öl der Blütenstände den höchsten Gehalt an Aldehyden oder Ketonen aufweisen. Andererseits findet aber eine Wanderung der Riechstoffe von den grünen Pflanzenteilen zur Blüte statt, und zwar sind es gerade die relativ ll. Anteile des Öles, die in dieser Weise ihren Weg durch die Pflanze finden. Die gemeinsamen Wrkgg. der Zirkulation und der chemischen Umwandlungen werden aber besonders dann zutage treten, wenn die Aldehyde und Ketone des in Betracht kommenden Öles verhältnismäßig ll. Substanzen sind. In diesem Falle, z. B. beim Verbenaöl, wird das Öl der Blütenstände merklich reicher an Aldehyden sein als dasjenige der Blätter. Sind aber die Aldehyde oder Ketone des Öles verhältnismäßig wl., z. B. beim Absinthöl, so werden die Wrkgg. der Zirkulation auf die Zus. des Öles in den einzelnen Organen sich im entgegengesetzten Sinne äußern wie die Folgen der sich in der Blüte vollziehenden chemischen Veränderungen.

Daß die Erscheinungen der Verteilung der einzelnen Bestandteile nach ihrer relativen Löslichkeit, infolge ihres Vorherrschens, keineswegs stets den Einfluß, den die in der Substanz sich abspielenden chemischen Vorgänge ihrerseits auf die in Rede stehenden Wanderungen ausüben, verdecken, zeigen die bei der Pfefferminzpflanze erhaltenen Resultate. Vergleicht man das bei der Wasserdampfdest. der Pfefferminzpflanze im kondensierten W. nicht gel. Öl mit dem darin gel., so zeigt sich, daß ersteres reicher an Estern und Menthon, aber ärmer an freiem Menthol und Gesamtmenthol ist als letzteres. Die relativ wl. Bestandteile sind also die Ester und das Menthon. Da aber nach CHARABOT das äth. Öl der Blüte reicher an Menthon ist als das Öl der Blätter, so muß sich in Anbetracht der Wanderung des relativ ll. Menthols vom Blatt in die Blüte in der letzteren ein Teil des Menthols

in Menthon umgewandelt haben. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] 7. 3—9. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

M. Greshoff, *Vorübergehende Anwesenheit von Blausäure im Farn*. In den jungen Blättern von *Pteris aquilina* L. ließen sich 0,02—0,056% Blausäure nachweisen; dieselbe ist an Benzaldehyd gebunden, und diese Verb. wird durch ein gleichzeitig anwesendes Enzym rasch und vollständig gespalten. Durch Behandlung des jungen Blattes mit sd. A. läßt sich ungespaltenes *Pterisamygdalin* gewinnen; dasselbe hat Glucosidcharakter, entwickelt mit Emulsin HCN und unterscheidet sich von Amygdalin durch größere Löslichkeit in Ä.-A. — Im ausgewachsenen Pterisblatt kommt HCN nicht mehr vor. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 770—73. 27/6. Haarlem. Lab. des Kolonialmuseums.) HENLE.

Wl. Butkewitsch, *Zur Frage über die Umwandlung der Stärke in den Pflanzen und über den Nachweis der amylolytischen Enzyme*. Behandelt man Stärke enthaltende Zweige verschiedener Baumarten (z. B. *Morus alba* oder *Sophora japonica*) bei Ggw. von Feuchtigkeit mit Toluol oder Chlf., so wird die in der Rinde und im Holze gespeicherte Stärke gelöst. Da die Lsg. von einer Zuckeranhäufung begleitet ist, kann sie nicht durch Erhöhung der Atmungsintensität erklärt werden, sondern ist wahrscheinlich durch eine Abschwächung der synthetischen Tätigkeit der Plastiden bedingt. Eine ähnliche Erscheinung wird durch Erhöhung der Temp. auf 60—70° hervorgerufen; die Lsg. der Stärke und B. reduzierender Zucker findet alsdann in der Rinde sehr schnell statt. Bei 80° verschwindet die Stärke gleichfalls schnell, doch entstehen dabei hauptsächlich mit Jod sich violett färbende, dextrinartige Substanzen. Letzterer Fund beweist, daß die Lsg. der Stärke nicht auf eine Säurewirkung, sondern auf die Ggw. eines *amylolytischen Enzyms in der Rinde* zurückzuführen ist.

Sowohl getrocknete und zerriebene Rinde, als auch wss. Auszüge daraus verflüssigen bei 50° Stärkekleister rasch; dabei verschwindet nach einiger Zeit die Stärkereaktion, und die Fl. reduziert dann FEHLINGsche Lsg. Durch A. wird aus dem wss. Auszuge ein sehr aktives Präparat des *diastatischen Enzyms* gefällt. Die Rinde selbst und der wss. Auszug haben die Fähigkeit, Maltose zu invertieren; durch die Fällung mit A. geht diese Eigenschaft, offenbar infolge Zerstörung der *Maltase*, verloren. — Die Beobachtung der Auföeung der in den Pflanzengewebe enthaltenen Stärke bei 60—70° gibt eine bequeme Methode zum Auffinden des diastatischen Enzyms, welche sich wegen der Vollkommenheit der Verzuckerung sogar zu quantitativen Stärkebestimmungen eignen dürfte. Nach der gleichen Methode läßt sich die Ggw. von Diastase auch in Blättern u. in Holz leicht nachweisen. Die Auflösung der Stärke im Holz ging nicht zu Ende; doch erreichte die Quantität des gebildeten Zuckers bei einem Vers. mit Sophoraholz 10% der angewandten Holzmasse. Besonders reich an Diastase sind die Rinden einiger Papilionaceen (z. B. *Caragana arborescens*), welche dem Malz nur wenig nachstehen und sich vielleicht zu technischer Verwendung eignen. — In der stark diastasehaltigen, während der Frühlingsperiode der Stärkeauflösung genommenen Rinde kann beim Einlegen in Zuckerlösung von neuem reichliche Stärkespeicherung erzielt werden. Legt man stärkehaltige Rinde in Zuckerlösung unter Zusatz von Chlf., so bleibt die Stärkemenge nahezu unverändert; augenscheinlich verhindert der Zucker den Lösungsvorgang. Ob das amylolytische Enzym auch an der Synthese der Stärke beteiligt ist, ist noch nicht genügend sichergestellt. (Biochem. Ztschr. 10. 314—44. 23/6. [21/4.] Novo-Alexandria. Pflanzenphysiolog. Lab. des Inst. für Land- u. Fortwirtschaft.) MEISENHEIMER.

Fred W. Morse, *Der Einfluß der Temperatur auf die Atmung der Äpfel*. Verss. des Vfs. zeigen, daß bei Temp. zwischen 0 und 20° chemische Veränderungen der Äpfel infolge der Atmung reichlich den doppelten, zuweilen sogar den dreifachen Umfang annehmen, wenn die Temp. um 10° steigt. Bei Sommertemp. verläuft der durch die Atmung veranlaßte Stoffwechsel 4–6 mal so schnell als bei der Lagerung der Äpfel in Kühlräumen. Aber auch bei niedrigen Temp. ist die Haltbarkeit keine unbegrenzte, weil die Atmung und die durch diese veranlaßte Zerstörung der Zellgewebe nicht vollkommen aufgehoben ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 876–80. Mai. Durham. New-Hampshire Agr. Exp. Station.) ALEXANDER.

Lawrence J. Henderson und **O. F. Black**, *Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure, Natriumdicarbonat, Mononatriumphosphat und Dinatriumphosphat bei Körpertemperatur*. In einer früheren Abhandlung war festgestellt worden (Amer. Journ. Physiol. 18. 250; C. 1908. I. 1190), daß Gleichgewichtslsgg. von Kohlensäure, Natriumdicarbonat, Natriummono- u. -diphosphat innerhalb eines größeren Konzentrationsbereiches vollkommen neutral sind. Bei der großen Bedeutung dieser Verhältnisse zur Erklärung der Neutralität von Körperflüssigkeiten wurde die Unters. auf die Temp. von 37,5° ausgedehnt. Der Theorie entsprechend muß in der Gleichgewichtslsg. $[H^+] = k_1 \frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]} = k_2 \frac{H_2CO_3}{NaHCO_3}$ sein. Bei 18° war $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-7}$ und $k_2 : 3,8 \cdot 10^{-7}$ gefunden worden. Aus den thermischen Größen läßt sich berechnen, daß bei Körpertemp. $K = \frac{k_2}{k_1} > \frac{3,8}{2,5}$ ist. Tatsächlich wurde auch für verschiedene Partialdrucke von CO₂ K konstant, im Mittel = 3,3 gefunden. Zur experimentellen Unters. des Gleichgewichtes wurde CO₂ oder ein bekanntes Gemenge von CO₂ und Luft durch eine Lsg., die abgemessene Mengen von NaHCO₃ u. Na₂HPO₄ enthielt, geleitet und der Gesamtgehalt der Lsg. an CO₂ nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt. (Amer. Journ. Physiol. 21. 420–26. 1/5. Lab. of Biological Chem. HARVARD Medical School) SACKUR.

Lawrence J. Henderson, *Die Theorie der Neutralitätsregulierung in lebenden Organismen* (vgl. vorst. Referat u. Amer. Journ. Physiol. 21. 173; C. 1908. I. 1359). Es war gezeigt worden, daß solche Lsgg. bei Konzentrationsänderungen am besten die Neutralität bewahren, bei denen die Dissoziationskonstante der S., dividiert durch den Dissoziationsgrad des gelösten Salzes, gleich der Wurzel aus der Dissoziationskonstante des W. ist, und daß gemischte Lsgg. von Dicarbonaten u. Mono- und Diphosphaten dieser Bedingungen genügen. Der Gehalt an diesen Salzen bedingt offenbar die nahezu neutrale *Reaktion des Blutes*, starke Konzentrationsänderungen werden durch die Tätigkeit der Niere und die Konstanterhaltung des CO₂-Partialdruckes verhütet. Die thermodynamische Betrachtung und die Erfahrung lehren, daß in solchen Lsgg. der Gehalt an H⁺-Ionen bei steigender Temp. nur unwesentlich vermehrt wird. Da sich aber die Dissoziationskonstante des W. mit wachsender Temp. stark verändert, so wächst der OH⁻-Gehalt, bezw. die alkal. Rk. der Lsg. mit steigender Temp. Messungen der H⁺-Konzentration im Blut mittels der Wasserstoffelektrode beweisen dies. Ferner folgt, daß die Alkalität des Blutes bei normaler Temp. etwa dreimal so groß ist, wie gewöhnlich angenommen wird, und bei hohem Fieber um etwa 1/4 wächst. (Amer. Journ. Physiol. 21. 427–48. 1/5. Lab. of Biological Chem. HARVARD Medical School) SACKUR.

J. T. Willard, *Über das Vorkommen von Kupfer in Austern*. Das Auftreten von Erkrankungen nach dem Genuß von Austern gab die Veranlassung, 2 Proben von Austern zu untersuchen. Vf. fand, daß beide Proben Kupfer enthielten. Der

Cu-Gehalt der einen Probe betrug 0,0437% der feuchten oder 0,302% der trockenen Substanz, bei der anderen Probe 0,0324, bzw. 0,211%. In der folgenden Saison hat Vf. 34 verschiedene Austernsorten untersucht. In allen Proben wurde Kupfer gefunden. Der Gehalt schwankte von 0,0008—0,0164%, auf feuchte Substanz berechnet, oder von 0,006—0,170% der Trockensubstanz. Es scheint demnach, daß Cu ein normaler Bestandteil der Austern ist. Die bedeutend größeren Mengen, die in den beiden zuerst untersuchten Proben gefunden wurden, dürften als anormale anzusehen und durch besondere Verhältnisse bedingt sein. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß, besonders bei empfindlichen Individuen, Cu-reiche Austern zu Erkrankungen Veranlassung geben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 902—4, Mai. Manhattan. Kansas State Agr. College.)

ALEXANDER.

David Hooper, *Das Fett des Himalaya Bären (Ursus torquatus Wagner)*. Die Unters. zweier Proben indischen *Bärenfettes* ergab nachstehende Konstanten:

	Nr. I.	Nr. II.
D. ⁵⁰	0,9013	0,9007
F.	37,5	34,5
Säuregehalt	13,8	33,19
Verseifungszahl	203,8	204,25
Jodzahl	52,77	62,80
REICHERT-MEISSLSche Zahl . .	0,93	0,86.

Die abgeschiedenen Fettsäuren hatten nachstehende Werte:

Prozentgehalt	94,78	93,81
F.	42	40
Verseifungszahl	205,64	207,37
Jodzahl	57,28	62,98.

Die Fette zeigten keine trocknenden Eigenschaften. Die Farbe ist gelblich-weiß, der Geruch ist ranzig; die Konsistenz grieselig weich. Über die Bleisalze ließen sich die Fettsäuren trennen in Olein- u. Stearinsäure. Das Fett des schwarzen Bären zeigt in seiner Zus. große Ähnlichkeit mit dem Schweineschmalz. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 803—4. 20/6.)

BRAHM.

A. Albu, *Über den Aschengehalt einiger Sekrete und Exkrete des Körpers (Magensaft, Fäces und Sperma)*. Vf. gibt Aschenbest. dieser normalen Sekretionen und Exkretionen des Menschen. Beim Magensaft findet er in einem Falle von extremer Hyperchlorhydrie u. Hypersekretion u. in einem Falle von Fistelsekretion (BICKELsche Versuchsperson mit Ösophagusstriktur) annähernd übereinstimmende Zahlen für Cl, K₂O u. Na₂O. Große Schwankungen in der Ausscheidung jedes einzelnen Bestandteiles zeigt die Kotasche, für deren Best. ein modifiziertes Verf. (vgl. Original) angewendet wurde, doch liegen diese Schwankungen immerhin zwischen bestimmten Grenzen nach unten u. oben. Dieses Verhalten ist nach der Ansicht des Vf. dadurch bedingt, daß vielleicht der größte Teil der Kotasche nicht aus den Nahrungsresten, sondern von der Darmwand stammt. Damit steht auch im Zusammenhang, daß das relative Verhältnis der einzelnen Bestandteile der Kotasche zueinander ein ziemlich regelmäßiges ist. Die Aschenanalyse des Spermas lieferte Zahlen, die von den von SLOWZOFF (Ztschr. f. physiol. Ch. 35. 358; C. 1902. II. 523) gefundenen beträchtlich abweichen. Dies gilt namentlich für den Gehalt von Ca, der bedeutend geringer gefunden wurde. Die auf den hohen Zahlen SLOWZOFFs basierenden Anschauungen BUNGES über die Ursachen des großen Kalkbedürfnisses werden somit durch das Analysenergebnis des Vf. nicht gestützt.

(Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 17—27. 29/5. Berlin. Chem. Abt. d. path. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

E. Carpiaux, *Beitrag zum Studium der Assimilation des Phosphors und des Kalkes im Embryonalleben des Hühnchens*. In Fortsetzung früherer Unterss. (Bull. de l'Agriculture 1903. 200; C. 1903. II. 58) wurde der Gehalt des Hühnereies an Ca und an organisch und anorganisch gebundenem P in verschiedenen Stadien der Bebrütung bestimmt. Es zeigte sich, daß im Laufe der Entw. des Embryos der Gehalt des Eiinhaltes an Ca und an anorganisch gebundenem P zunimmt, wogegen der Gehalt an Lecithin in entsprechender Weise abnimmt. Wie ferner aus den ausgeführten Analysen hervorgeht, verwendet das Hühnchen zum Aufbau seines Körpers lediglich den im Eiinhalt in Form von Lecithin enthaltenen P, wogegen der in der Schale enthaltene P nicht in Anspruch genommen wird; dagegen liefert die Schale mehr als 80% des erforderlichen Kalkes. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 283—95. 15/5. [7/3.*] Gembloux. Chem.-bakter. Staatsinst.)
HENLE.

Erich von Knaffl-Lenz, *Über die Beziehungen zwischen Lipoidverflüssigung und Cytolyse*. Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu den folgenden Schlüssen. Die Zellmembran des Seeigels (*Strongylocentrotus purpuratus*) besteht nicht aus einem fettähnlichen Körper, ein solcher kann auch nicht ein wesentlicher Bestandteil derselben sein. Vielmehr ist es sehr wahrscheinlich, daß sie nur aus wenig oder gar nicht quellbarem Eiweiß besteht. — Das Protoplasma ist reich an Lipoiden, es ist wahrscheinlich der Hauptsache nach eine Emulsion aus diesen u. Proteinen. Jeder physikalische und chemische Eingriff, der imstande ist, die Lipoide zu verflüssigen, ruft Cytolyse des Eies hervor. Das Protein des Eies kann nur dann wesentlich quellen oder sich lösen, wenn der Aggregatzustand der Lipoide durch chemische oder physikalische Agenzien verändert wurde. Der Mechanismus der Cytolyse besteht darin, daß die Lipoide verflüssigt werden, und hierauf das lipoidfreie Protein durch Wasseraufnahme quillt oder sich löst, wobei die Zellmembran in den meisten Fällen vollständig erhalten bleibt. Sämtliche Agenzien, die imstande sind, die Protoplasmaproteide zu verflüssigen, also das Eiweiß zu cytolysieren, regen bei kurzer Einw. und geeigneter Konzentration dasselbe zur Membranablabung an. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 279—292. 2/6. HERZSTEIN Research Lab. of the Univ. of California. Berkeley.)
RONA.

Dimitri Pletnew, *Vergleichende Ausnutzungsversuche an normalen und habituell obstipierten Menschen*. Die Beobachtungen des Vfs., sowie anderer Autoren sprechen dafür, daß der Kot habituell Obstipierter ärmer an verschiedenen Bestandteilen ist, als der der Normalen. Es bleibt fraglich, ob diese Resultate auf verminderte Sekretion zurückzuführen sind oder auf bessere Ausnutzung der Nahrung. Vf. hält eine verminderte Sekretion als die wahrscheinlichere Ursache der verminderten Kotbildung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 186—93. 29/5. Berlin. II. med. Klinik.)
GUGGENHEIM.

Paul Knapp, *Experimenteller Beitrag zur Ernährung von Ratten mit künstlicher Nahrung und Zusammenhang von Ernährungsstörungen mit Erkrankungen der Conjunctiva*. Ratten werden längere Zeit mit einheitlichen, künstlichen Nahrungstoffen (Ovalbumin, Casein, Nucleinsäure), sowie mit einem Gemenge dieser verschiedenen Stoffe ernährt. Bei den Ratten, die in ihrem Nahrungsgemisch nur einzelne Eiweißkörper, Fett, Kohlehydrate und Salze bekamen, zeigte sich gegen das Ende ihres Lebens eine Neigung zu starker Conjunctivitis. Ratten, die mit komplizierteren künstlichen Gemischen oder mit natürlicher Nahrung gefüttert werden, zeigen derartige Katarrhe nur ausnahmsweise und dann in geringerem

Grade. Vf. vermutet deshalb, daß nicht nur die allgemeine Körperschwäche, sondern auch die Art der Nahrung für derartige Conjunctividen prädisponierend wirken kann. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 147—69. 29/5. Basel. Lab. d. med. Klinik)

GUGGENHEIM.

Peter Rona und Leonor Michaelis, *Untersuchungen über den parenteralen Eiweißstoffwechsel. II.* Wurde einem im N-Gleichgewicht befindlichen Hund an einzelnen Tagen ein Teil des Nahrungs-N durch subcutan injiziertes Pferdeserum-N ersetzt, so wurde das N-Gleichgewicht nur unbedeutend ungünstiger. Aus dem Gesamtverlauf der N-Kurve kann auf eine dem per os zugeführten fast entsprechende Verwertung des parenteral zugeführten, körperfremden Eiweißes geschlossen werden. Vergiftungserscheinungen infolge der Injektion körperfremden Eiweißes traten nicht auf. Mittels der biologischen Rk. ließ sich das Pferdeeiweiß noch sehr lange im Blute kreisend nachweisen. — Bei einem Hungerhunde wurde die Einspritzung von körpereigenem Serum von keiner Erhöhung der N-Ausscheidung begleitet. — Eine namhafte Vermehrung des ausgeschiedenen Stickstoffs verursachten hingegen subcutane Injektionen von Casein, die auch in einer Mehrzahl der Fälle von einer ödematösen Anschwellung der Milchdrüsen begleitet waren. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 406—18. 6/6. Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)

RONA.

Leo Hess und Paul Saxl, *Die Einwirkung des Arsens auf die Autolyse.* Durch Best. des N-Gehaltes der I. N-Verb. in verschiedenen Organ-(Leber) Portionen wird festgestellt, daß das As einen hemmenden Einfluß auf die autolytische Zellfunktion besitzt. Die Hemmung macht sich namentlich in den ersten Phasen der Autolyse geltend u. ist auch bei hochgradiger Verdünnung noch deutlich erkennbar. Vf. betrachtet die hemmende Wrkg. des As als negative Katalyse. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 89—93. 29/5. Wien. I. Med. Univ.-Klinik.)

GUGGENHEIM.

Erich Harnack, *Über die Wirkung des Physostigmins auf muskuläre Organe.* Mit Beziehung auf die Verss. von H. WINTERBERG (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 636—57; C. 1908. I. 750. Frühere Unterss. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 5. 418) hatten Vf. zu dem Schlusse geführt, daß das Physostigmin, was seine Wrkg. auf Organe mit kontraktiven Elementen (Herz, Iris, Darm, willkürliche Muskeln) anbelangt, auf die lebende glatte und quergestreifte Muskelfaser selbst einwirkt. Vf. bringt nun die Frage zur Erwägung, ob die Physostigminwirkung nicht doch als Nervenwirkung zu betrachten sei. Nach seiner Auffassung (vgl. Original) ließe sich eine solche Anschauung mit den bestehenden Tatsachen sehr wohl in Einklang bringen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 194—203. 29/5. Halle a. S.)

GUGGENHEIM.

Joh. Biberfeld, *Pharmakologische Studien über einige Pyrazolonderivate.* An Kaninchen, an denen experimentell (durch Injektion von Heuinfus, durch ARONSOHN-SACHSschen Gehirnstrich) Fieber erzeugt worden war, prüft Vf. die antipyretische Wrkg. einiger Pyrazolonderivate im Vergleich zu Antipyrin und Pyramidon, von denen sie sich durch die mannigfaltigsten Substitutionsverschiedenheiten unterscheiden. Sämtliche geprüften Substanzen zeigten sich für eine therapeutische Verwendung höchstens gleich, meistens weniger geeignet als die beiden gebräuchlichen Antipyretika. Entweder waren die antipyretischen Eigenschaften sehr schwach oder die begleitenden toxischen Nebenwrkkg. zu intensiv. Folgende Präparate waren untersucht worden: *Am 1-Phenylkern substituierte Derivate des Antipyrins und Pyramidons:* m-Aminoantipyrin und m-Acetylaminoantipyrin. p-Dimethylaminoantipyrin (1-p-Dimethylaminophenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon) und 1-p-Acetylamino-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon). Dimethylaminopyramidon (1-p-Dimethylamino-

phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon). Ferner: Methylantipyryn (1-Phenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon), 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-diäthylaminomethyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-dimethylaminomethyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-diäthylaminomethyl-5-pyrazolon. Ferner *hydroxylierte Methylantipyryne*: 1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-methylol-5-pyrazolon und dessen Benzoyl-, Salicyl- und Acetylsalicyl-ester. Aminobenzoyl-ester (1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-p-aminobenzoylmethylol-5-pyrazolon). Ferner *Ortsisomere des Antipyryns und Pyramidons*: 1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-pyrazolon, 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-4-dimethylamino-3-pyrazolon. Ferner *höhere Homologe des Pyramidons*: Dimethylaminoantipyryn (1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-diäthylamino-5-pyrazolon), 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-diäthylamino-5-pyrazolon). Ferner *Ininopyryne* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 380; C. 1903. II. 1190): Benzoyliminopyryn (1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-benzoyliminopyryn) und dessen HCl Salz, Antipyryliminopyryn (1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-antipyryliminopyryn) und Methylantipyryliminopyryn und ihre HCl-Salze. Ferner: Antipyryliminodiäthylbarbitursäure, Bisantipyryliperazin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4046; C. 1906. I. 469) u. Thiobisantipyryn u. Piperidylantipyryn. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 28—42. 29/5. Breslau. Pharm. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Alexander Lebedew, Auftreten von Formaldehyd bei der zellfreien Gärung.

Bei kinetischen Verss. über die Zuckergärung mit Hefepreßsaft wurde beobachtet, daß regelmäßig nach beendeter Gärung eine beträchtliche Absorption des gebildeten CO₂ eintrat. Die erste Annahme, daß dabei aus A. u. CO₂ in reversiblen Prozeß Zucker aufgebaut werde, fand im Experiment keine Stütze. Dagegen konnte mit Hilfe verschiedener Rkk. im vergorenen Saft die Ggw. geringer Mengen von *Formaldehyd* nachgewiesen werden, welcher vielleicht durch Reduktion des CO₂ entstanden ist. (Biochem. Ztschr. 10. 454—57. 23/6. [18/5.] Berlin. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule) MEISENHEIMER.

Hans Pringsheim, Über die Unterdrückung der Fuselölbildung und die Mitwirkung von Bakterien an der Bildung höherer Alkohole bei der Gärung. 1. Unterdrückung der Fuselölbildung. Wie früher bei Laboratoriumsverss. (Biochem. Ztschr. 3. 121; C. 1907. I. 1061), so konnte nunmehr auch in der Praxis in der Weender Brennerei mit Maischen aus Roggen, Mais und Malz festgestellt werden, daß ein Zusatz von Ammoniumsulfat zu der gärenden Lsg. die *Fuselölbildung* zurückdrängt, und zwar wurde durch eine Gabe von 500 g Ammoniumsulfat auf einen Bottich von 2000 l die Fuselölgewinnung von 5 auf 2 l eingeschränkt. Eine regelmäßige Steigerung der Alkoholausbeute durch den Zusatz des Ammoniumsulfats konnte nicht beobachtet werden. — 2. Mitwirkung von Bakterien an der B. höherer Alkohole bei der Gärung. In dem Fuselöl der Weender Brennerei fanden sich neben den regelmäßig im Fuselöl vorkommenden Alkoholen stets beträchtliche Mengen von *Isopropylalkohol* und *n-Butylalkohol*, deren B. zweifellos auf die Tätigkeit von *Buttersäurebakterien* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 317) zurückzuführen ist. (Biochem. Ztschr. 10. 490—97. 23/6. [25/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

P. Nawiasky, Über die Umsetzung von Aminosäuren durch *Bac. proteus vulgaris*. Ein Beitrag zum Stickstoffstoffwechsel der Bakterien. Der *Proteus vulg.* ist ein typischer N-Vergärer. Die Nährlsgg. für die mit ihm angestellten Verss. bestanden aus 0,5% NaCl, 0,2% KH₂PO₄ u. 0,05% MgSO₄ und erhielten Zusätze, wie Asparagin,

Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Glutaminsäure, Phenylalanin, Tyrosin, Kreatin, Arginin, Taurin, Harnsäure und Harnstoff. Für die Art der Umsetzung, welche bei der Vergärung der Aminosäuren durch den *Bac. proteus vulg.* stattfindet, sind von besonderem Interesse das Entstehen der Buttersäure aus *Aminovaleriansäure* und von Amylalkohol, Capronsäure und Valeriansäure aus *Leucin*. — *Asparagin* wird durch den *Bacillus proteus vulg. anaerob* in Buttersäure, Essigsäure, NH_3 u. CO_2 zerlegt. Dieser Umsatz ist ein einfacher Stoffwechsellvorgang, bei dem erhebliche Mengen von Wärme frei werden. Nicht alle Aminosäuren sind in gleicher Weise der Vergärung durch den *Proteus vulgaris* zugänglich. Ordnet man die Aminosäuren nach der Leichtigkeit, mit der sie durch *Proteus* umgesetzt werden, so ergibt sich folgende Reihe: Asparaginsäure, Leucin, Aminovaleriansäure, Phenylalanin, Tyrosin, Arginin, Kreatin, Glykokoll und Alanin. Bei der 1α -Pyrrolidinsäure u. Glutaminsäure ist der Umsatz fast ausschließlich auf Respiration zurückzuführen. — Die Zerlegung des Asparagins in Bernsteinsäure und NH_3 wird auch durch abgetötete Proteusbakterien, wenn auch langsam und unvollständig, erreicht; sie ist proportional der wirkenden M. des Fermentes; die Umwandlung des Asparagins in NH_3 und Asparaginsäure durch das Proteusferment geht glatt vonstatten.

Die Vergärung des Glykokolls durch den *Proteus* geht langsam vor sich, dabei wird ein Teil der zu erwartenden Essigsäure unter Mitwirkung der Luft oxydiert; die Aufspaltung des Alanins erfolgt fast ebenso langsam wie die des Glykokolls; nachgewiesen wurde nur Essigsäure. — Phenylalanin ergab Benzoesäure, Phenyl-essigsäure, Phenylpropionsäure neben Phenyläthylamin; wahrscheinlich bildete sich auch Benzaldehyd. Tyrosin verhielt sich wie Phenylalanin. (Arch. f. Hyg. 66. 209 bis 243. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

H. J. Südmersen und A. T. Glenny, *Einige nichtspezifische Reaktionen des Malleins*. Auf Grund umfangreicher Verss. an Pferden konnten Vff. feststellen, daß viele, gegen andere Bakterien und Bakterienprodukte immune Pferde bei Anwendung von Mallein eine stark lokale Rk. gaben, die aber in der Regel nicht mit einer Temperatursteigerung verbunden war. Bei mit Diphtherietoxin behandelten Pferden scheint die Anschwellung von dem Grade der Immunität abhängig zu sein. Die lokale Rk. verschwindet sehr rasch zum Unterschied von derselben Rk., die bei mit Drüsenkrankheit behafteten Pferden auftritt, ebenso ist die manchmal beobachtete Temperatursteigerung eine gänzlich andere. Verschiedene andere Bakterienpräparate zeigen eine ähnliche Wrkg. auf immune Pferde wie das Mallein. (Journ. of Hygiene 8. 14—36. Jan. Brockwell Hall. Herne Hill. London. Wellcome Physiolog. Research Lab. Sep.)
BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Paternò und M. Cingolani, *Neues Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser*. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 242—51. 28/6. — C. 1907. II. 552.)
BLOCH.

A. Eber, *Untersuchungen über den Tuberkelbazillengehalt der in Leipzig zum Verkauf kommenden Milch- und Molkereiprodukte*. Von 70 3mal im Laufe eines Jahres kontrollierten Milchgeschäften führten 19 = 27,1% mindestens einmal eine mehr oder weniger lange Zeit hindurch tuberkelbazillenhaltige Milch. In zwei Milchgeschäften wurde die Milch bei zwei, etwa 3 Monate auseinander liegenden Probeunterss. und in einem Milchgeschäft bei jeder der 3 Probeunterss. tuberkelbazillenhaltig befunden. Von 210 vorschriftsmäßig untersuchten Milchproben er-

wiesen sich insgesamt 22 = 10,5% tuberkelbazillenhaltig. — Von 150 Butterproben wurden 18 = 12% tuberkelbazillenhaltig befunden. Zwei gr. geschäfte, welche 4 Monate nach der ersten Unters. zum 2. Male kontrolliert führten beide Male tuberkelbazillenhaltige Butter. — Von 150 untersuchten *Reinproben* war keine tuberkelbazillenhaltig. — Bei der Unters. der Sahne in 50 verschiedenen Milchgeschäften erwiesen sich 3 Proben = 6% tuberkelbazillenhaltig. — Von 50 untersuchten Quarkproben wurden 2 = 4% tuberkelbazillenhaltig befunden. (Z. f. Milch- u. Fleischhyg. 18. 309—19. Juli. Leipzig. Veterinärinst. d. Univ.) PROSKAUER.

Johannes Prescher, Süd- und Süßweine. Es wird eingehend die Herst., Zus. und Prüfung der Süd- und Süßweine besprochen. Nach ihrem Verhältnis vom A. zu Extrakt unterscheidet Vf. Süd- und Süßweine. Erstere sind identisch mit dem Begriff Trockenweine, Likörweine, letztere umfassen die eigentlichen Süßweine, den Tokayer, Malaga, Kapsüßweine und die meisten griechischen Weine. Des weiteren stellt Vf. fest, daß die Forderungen des deutschen Arzneibuches hinsichtlich des H_2SO_4 -Gehaltes bei echtem Sherry mit den Befunden der Praxis nicht in Einklang zu bringen sind, denn der ermittelte Durchschnittsgehalt (0,186%) entspricht genau der doppelten Menge K_2SO_4 , als nach dem D. A.-B. IV. in 1 l enthalten sein soll. (Pharm. Zentralhalle 49. 439—50. 4/6.) HEIDUSCHKA.

K. Scheringa, Kaffeeinfreier Kaffee. Das unter diesem Namen von der Kaffee-Handels-Aktiengesellschaft in Bremen in den Handel gebrachte Prod. wurde nach der HILGER-TRILLICH-GÖCKELschen Methode auf Kaffein untersucht, wobei sich zeigte, daß es nur noch 0,07% Kaffein enthält, der Kaffeingehalt also ca. $\frac{1}{20}$ von dem des gewöhnlichen Kaffees beträgt. Dagegen erhält der kaffeeinfreie Kaffee weit größere Mengen fetten Öles. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 773—74. 27/6. Utrecht.) HENLE.

Julian L. Baker und H. F. E. Hulton, Betrachtungen über die „Stärke“ von Weizenmehlen. In der Hoffnung, vielleicht auf analytischem Wege die „Stärke“ (Backfähigkeit) von Weizenmehlen feststellen zu können, haben Vf. den Enzymgehalt der Mehle untersucht. — Wird Weizenmehl 20 Stdn. mit Chloroformwasser bei 37° digeriert, so läßt sich in dem Filtrat in manchen Fällen Tryptophan nachweisen. Setzt man WITTEs Pepton hinzu, so erhält man stets deutliche Rk.; das Mehl enthält also ein *Erepsin*, aber meistens kein Protein, auf welches es wirken kann. Durch Hefenzyme wird *Weizen gluten* angegriffen. — Die Aktivität der *Weizenmehldiastase* wächst bei gleicher Konzentration der Stärke nicht entsprechend dem KJELDAHLschen Gesetz proportional der Enzymkonzentration, sondern langsamer. Zwischen dem Diastasegehalt des Mehls und der Backfähigkeit besteht kein direkter Zusammenhang. Die Diastasewirkung nimmt meist beim Lagern zu. Wss. Mehlauszüge sind weniger wirksam als das Mehl selbst (vgl. das folgende Referat); beim Stehen des Teiges mit oder ohne Hefe nimmt die diastatische Kraft zu. Die nach dem Vermischen des Mehls mit W. und Hefe entwickelte Gasmenge steht in angenäherter Übereinstimmung mit der Backfähigkeit. Jedenfalls ist auch ein Stärke verflüssigendes Enzym von großer Bedeutung. Die von LANGE (Wchschr. f. Brauerei 24. 417; C. 1907. II. 1752) festgestellte Giftwirkung des Weizenmehls auf Hefe steht mit der Backfähigkeit in keinem Zusammenhang. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 368—76. 30/4.) MEISENHEIMER.

John S. Ford und John M. Guthrie, Die amylolytischen und proteolytischen Enzyme von Weizenmehlen und ihre Beziehung zum „Backwert“. (Vgl. das voran-
XII. 2. 23

stehende Referat.) Die *diastatische Kraft von Weizenmehlauszügen* nimmt mit Verlängerung der Extraktionsdauer rasch ab; sie ändert sich ferner meist beim Stehen der Auszüge. Die Wrkg. von KCl und anderen Zusätzen ist analog wie für Gerstenmehl beobachtet (Wchschr. f. Branerei 25. 164; C. 1908. I. 1740); auch bei der „Autodigestion“ und bei der Behandlung mit Papain wurden ähnliche Resultate erhalten. Die Best. des Diastasegehaltes des Mehls gestattet noch keinen sicheren Schluß auf die Backfähigkeit, da letztere auch noch von anderen Faktoren abhängt. Insbesondere kommt es nicht nur darauf an, wieviel Gas von der Hefe aus der durch Diastase gebildeten Maltose entwickelt wird, sondern vor allem, wieviel davon im Teig zurückgehalten wird. — Weizenmehl enthält ein Gelatine verflüssigendes, *proteolytisches Enzym*. Versetzt man Mehl mit einer Protease, so leidet die Backfähigkeit stark, offenbar weil das Gluten angegriffen wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 389—93. 30/4.)

MEISENHEIMER.

Medizinische Chemie.

H. Kionka, *Beiträge zur Kenntnis der Gicht*. 8. *Das Auftreten von Glykokoll im Blut*. In einer früheren Arbeit (KIONKA und FREY, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 3. 597; C. 1907. I. 58) war im überlebenden Blut durch Harnsäurezugabe Glykokoll nachgewiesen worden. Um ganz geringe Mengen des mittels der FISCHER-BERGELLSchen Methode dargestellten Naphthalinsulfoglycins einwandfrei identifizieren zu können, benutzt Vf. die krystallographische Unters. Er gibt eine genaue krystallographische Beschreibung (vergl. Original) von β -Naphthalinsulfoglykokoll, β -Naphthalinsulfoalanin, β -Naphthalinsulfoleucin und β -Naphthalinsulfamid. Das aus Hammelblut, nach Harnsäurezusatz isolierte Naphthalinsulfoglycin zeigte die krystallographischen Konstanten des synthetischen Naphthalinsulfoglycins. Es ist aber nicht erwiesen, daß das Glykokoll aus der zugesetzten Harnsäure stammt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 131—41. 29/5. Jena. Pharm. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

H. Kionka, *Beiträge zur Kenntnis der Gicht*. 9. *Weiteres über das Ausfällen der Urate*. Es wird, in Übereinstimmung mit früheren Verss., gezeigt, daß bei schwach alkal. Rk., Glykokoll, Alanin, Leucin, Allantoin katalytisch beschleunigend wirken auf das Ausfallen saurer Urate aus wss. *Harnsäurelösungen*. Die durch gestörte Fermenttätigkeit ermöglichte reichlichere Entstehung dieser sauren Verbb. kann also bei gleichzeitigem Harnsäurereichtum für die Gichtiker ebenso schädlich sein, wie die Ggw. größerer Harnsäuremengen selbst. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 142—46. 29/5. Jena. Pharmak. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Eduard Pflüger, *Durch neue Experimente gestützte Bemerkungen zu den jüngsten Arbeiten über den Duodenaldiabetes des Hundes*. Vf. teilt zuerst in extenso die Arbeit von René Gaultier, „*Experimentelle Glykosurie infolge ausgebreiteter Zerstörung der Duodenalschleimhaut mit Hilfe eines Ätzmittels*“ (Comp. rend. hebd. d. l. Société d. Biol. 44. Nr. 16) mit, über zwei Fälle von dauernder Diabetes nach Zerstörung der Duodenalschleimhaut von Hunden mit Höllenstein, und weist darauf hin, daß nach diesen Unterss., wie auch nach denen von ZAK und von HERLITZKA (siehe nachfolgendes Ref.) jeder Zweifel gegen die Annahme des Duodenaldiabetes (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 267; C. 1908. I. 1723) nicht nur beim Frosche, sondern auch beim Hunde und Menschen als beseitigt angesehen werden kann. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 323—28. 6/6. Bonn. Physiolog. Lab. d. Univ.)

RONA.

A. Herlitzka, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Pflügerschen Duodenaldiabetes*.

Wurde Fröschen *Nicotin* in das Duodenum eingespritzt, so trat regelmäßig eine verhältnismäßig reichliche und bis zum Tode der Tiere andauernde Glucosurie auf; blieben die Tiere am Leben, so hörte die Glucosurie nach ungefähr einer Woche (nach Ausscheidung des Nicotins und einer Wiederherstellung der Ganglienzellen des Duodenums und damit der inneren Sekretion des Pankreas) auf. Wird das Nicotin unter die Haut eingespritzt, so wird keine oder nur eine vorübergehende Glucosurie erzeugt. — Aus den Verss. geht die Notwendigkeit der Unverletztheit der Ganglienzellen der Duodenumwand für die u. innere Sekretion des Pankreas hervor. (PFLÜGERS Arch. 123. 331—40. 6/6. Turin. Physiol. Inst.) RONA.

W. Spitta, *Über Morphinumdiabetes*. Der Morphinurin zeigt nach verschiedenen Unterss. ein deutliches Reduktionsvermögen, was vielfach zur Annahme einer durch Morphin bedingten Glucosurie führte. Vf. isoliert die reduzierende Substanz aus Morphinurin mittels des Chininsalzes (F. 110°). Der reduzierende Körper ist lackartig, ll. in W., sauer, opt.-inakt., reduziert FEHLINGSche Lsg., bildet ein Osazon (F. 211°) u. vergärt mit Bierhefe. Vf. schließt auf einen der Lävulose nahestehenden oder mit ihr identischen Körper. Sicher liegt keine Glucose, keine Glucuronsäure oder Pentose vor. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 94—104. 29/5. Düsseldorf. Med. Klin. der Akad. für prakt. Med.) GUGGENHEIM.

G. Diesselhorst, *Beitrag zur Quecksilberausscheidung nach Thiopinolbädern bei Schmierkur*. Aus den Unterss. des Vfs. ergibt sich, daß eine Kombination der Schmierkur (Einreibung mit Ung. Hydrarg.) mit Thiopinolschwefelbädern eine bedeutende Verringerung der Hg.-Ausscheidung im Harn und in den Faeces bewirkt. Eine infolge Schmierkur bereits vorhandene Hg.-Ausscheidung sinkt allmählich wieder unter dem Einfluß von Schwefelbädern. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 170 bis 172. 29/5. Berlin. Lab. d. Hydrotherapeut. Anstalt d. Univ.) GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

Th. V. Barker, *Untersuchungen über regelmäßige Verwachsungen*. Von den Resultaten sei hier folgendes wiedergegeben: Die parallelen Verwachsungen von Natriumnitrat auf frischen Spaltflächen von Calcit sind unabhängig vom Habitus u. der Varietät des letzteren, sofern nur eine gute Spaltfläche erhalten werden kann. Isomorphe Mischungen (Na, Ag)NO₃ u. (Na, K)NO₃ verhalten sich wie reines NaNO₃. Eine wesentliche Bedingung für die B. paralleler Verwachsungen ist eine reine Oberfläche, bei Vfs. Verss. erwies sich die Berührung mit der unveränderten Krystallstruktur als unbedingt nötig. *Natriumnitrat* scheidet sich in regelmäßiger Orientierung nicht nur auf der Spaltfläche des Calcits, sondern auch auf bestimmten anderen Formen ab, in allen Fällen ist ein ähnliches Kantenpaar bei beiden Substanzen kongruent. Auf anderen Mineralien der Calcitgruppe u. auch auf Barytocalcit bildet NaNO₃ keine parallelen Verwachsungen. Notwendige Bedingung für die B. paralleler Verwachsungen ist weniger die Ähnlichkeit der Winkel als die des Molekularvolumens. Parallele Verwachsungen wurden auch, in weit größerer Zahl, gefunden unter den Gliedern anderer Gruppen isostrukturaler Mineralien u. Salze. — *Kaliumperchlorat* und *permanganat* bilden solche auf Baryt, Anglesit, Cölestin, während RbClO₄, CsClO₄, (NH₄)ClO₄, TiClO₄, RbMnO₄, CsMnO₄, (NH₄)MnO₄ dies nicht tun. Bedingung ist hier wiederum Ähnlichkeit im Molekularvolumen u. darum den topischen Achsen. Die genannten isomorphen Salze bilden keine parallelen Verwachsungen auf Anhydrit, letzterer ist jedoch nicht isostrukturel mit den ersteren, denn er hat eine andere Spaltbarkeit. Von der rhomboedrischen Carbonatgruppe hebt nur Calcit die Über-

sättigung einer metastabilen Lsg. von NaNO_3 auf. Erhalten wurden regelmäßige Verwachsungen auf Glimmer mit Kaliumbromid, -jodid, NaNO_3 , KNO_3 , auf Calcit mit Hydrochinon, nicht aber auf kubischen Mineralien solche kubischer Salze. Keine parallelen Verwachsungen ergab die KNO_3 -Aragonitgruppe. Alle Glieder der Gruppe der Permanganate und -chlorate bilden gegenseitig parallele Verwachsungen, es ist dies die erste Unters. von Mischkrystalle bildenden Substanzen. Mit Rücksicht auf das Molekularvolumen muß die Gruppe der Alkalihalogenide u. -cyanide in 2 Untergruppen geteilt werden, die nicht isostrukturell sind. Die Glieder jeder Untergruppe bilden gegenseitig parallele Verwachsungen, wenn nicht der Unterschied im Molekularvolumen zu groß ist, in der Regel aber nicht auf den Gliedern der anderen Gruppe. Zonale Verwachsungen sind charakteristisch für Paare isomorpher Substanzen mit fast identischem Molekularvolumen. Bei den Alkalisulfaten und -chromaten erhält man, sofern der Unterschied im Molekularvolumen nicht zu groß ist, immer parallele Verwachsungen. Eine engere Beziehung zwischen isomorpher Mischbarkeit und der B. paralleler Verwachsungen besteht nicht, man kann deswegen Mischkrystalle nicht als mikroskopische parallele Verwachsungen auffassen. Paare von Substanzen wie NaNO_3 u. Calcit, Kaliumperchlorat und Baryt müssen als isomorph betrachtet werden. Die für 1. Salzpaare erhaltenen allgemeinen Resultate werden durch die gemeinsame Löslichkeit von Mutterkrystall u. gelöstem Salz nicht beeinträchtigt. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 1—59. 2/6. Oxford.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über den Lasaulx'schen Versuch, Dichroismus durch Druck (Piezopleochroismus) an den Silberhaloiden betreffend.* Vf. möchte den durch orientierten Druck erzeugten Dichroismus *Piezopleochroismus* nennen, erhielt denselben beim Steinsalz (N. Jahrb. f. Mineral. 1908. I. 32; C. 1908. I. 1851), nicht aber, wie v. LASAULX angab, an Chlorsilber u. auch nicht an Bromsilber, Embolit, Huantajayit, Chromalaun, farbigen Fluoriden, rasch gekühlten, durch Metalloxyde gefärbten Boraxgläsern, so daß jedenfalls zum mindesten nicht alle Chlorsilbervorkommen sich zu dem Vers. v. LASAULX eignen und derselbe zunächst nur an den durch Alkalimetalle gefärbten Alkalihalogeniden leicht durchführbar erscheint. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 393—95. 1/7. Leoben.) ETZOLD.

S. Stefanović, *Eine Kupferglanzpseudomorphose.* Die rauhen Krystalle in einer Kupferglanzstufe sind auf Grund ihrer Entw. Pseudomorphosen nach Baryt. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 60—62. 2/6. Belgrad.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Über Delorenzit, ein neues Mineral.* Das neue Mineral ist dem Polykras ähnlich und sitzt im Pegmatit von Craveggia, Val Vigezzo (Piemont). Es ist rhombisch (0,3375 : 1 : 0,3412), lamellar ausgebildet, hat Härte 5,5—6, D. ca. 4,7, schwarze Farbe, wird in dünnen Splitttern hell kastanienbraun durchsichtig, ist zerbrechlich und besitzt muscheligen Bruch, sowie Pech- und Harzglanz. Vor dem Lötrohr ist es uneschmelzbar. ŠTĚRBA fand 66,03 TiO_2 , 4,33 SnO_2 , 9,87 UO_2 , 14,63 Y_2O_3 , 4,25 FeO , woraus Vf. auf die Formel $2\text{FeO} \cdot \text{UO}_2 \cdot 2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{TiO}_2$ schließt. Ergibt sich hieraus eine große Ähnlichkeit mit dem Polykras, so herrscht noch größere mit dem Yttrokrasit (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 18; C. 1907. I. 840), in dem aber statt des Urans Thorium enthalten ist. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 76—81. 2/6. Neapel.) ETZOLD.

M. Lazarević, *Krystallisierte Chromit aus Südserbien.* Im Sande eines Baches bei VELUČE findet sich neben Magneteisen und Granat Chromit in 0,2—0,8 mm großen, oktaedrischen Krystallen, welche spiegelglatte Flächen aufweisen und nur wenig kantenbestoßen sind. Das Pulver zeigt deutliche Mn-Bk. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 254—55. 7/6. Leoben.) ETZOLD.

A. Knopf und W. T. Schaller, Hulsit und Paigeit. Die beiden neuen Mineralien finden sich in krystallinen, paläozoischen, durch zinnführende Granite metamorphosierten Kalken, vorgesellschaftet mit Idokras u. Granat. Der *Hulsit* bildet kleine, rhombische Krystalle oder abgerundet tafelige, spaltbare MM. (0,5501 : 1 : ?). Zus. 1., danach die Formel $7(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}, 4\text{B}_2\text{O}_3$. Härte 3, D. 4,28. Der *Paigeit* bildet krystalline, schwarze, lamellare, unvollkommen spaltbare MM. mit Härte 3, D. 4,71. Zus. 2.

	FeO	MgO	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	B ₂ O ₃	Unl.
1.	33,27	10,17	17,83	1,81	27,42	10,00
2.	44,48	1,44	16,72	2,03	20,89	14,35

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 323; Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 145—46.)
ETZOLD.

Ad. Carnot und A. Lacroix, Chemische Zusammensetzung des Morinit. LACROIX beschrieb (Bull. Soc. franç. Minéral. 14. 187) aus den Zinnlagerstätten von Montebbras-en-Soumans (Creuse) den Morinit. Da sich seither kein weiteres Material gefunden hat, wird jetzt die damals bereits ermittelte Zus. aus 32,95 P₂O₅, 13,00 F, 17,50 Al₂O₃, 13,55 Ca (19,0 CaO), 5,10 Na₂O, Spuren Li₂O, MgO und FeO, 17,60 H₂O, 0,20 H₂O (bei 120°), 1,50 SiO₂ veröffentlicht. Nach derselben ist die Formel $3\text{PO}_4\text{Al} + \text{PO}_4\text{Na}_3\text{H} + 3\text{CaF}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ oder besser $(\text{PO}_4)_3(\text{AlF})_3\text{Na}_3\text{H} \cdot \text{PO}_4(\text{CaF})_3 + 8\text{H}_2\text{O}$. Aus letzterem Ausdruck ergibt sich der Zusammenhang mit dem Amblygonit, $\text{PO}_4[\text{Al}(\text{F} \cdot \text{OH})](\text{Li}, \text{Na})$, aus dem der Morinit hervorgeht, u. dessen höchstes Umwandlungsprodukt der Wavellit (häufig in Montebbras) ist. (Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 149—52. April-Mai.)
ETZOLD.

Hj. Sjögren, Thalenit vom Åskagen-Quarzbruche in Värmland. Kopfgroße, fleischrote, fettglänzende MM., D. 4,41. Die Analyse führt auf die Formel $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Das Mineral hat große Ähnlichkeit mit dem Yttrialith von Llano Co., Texas, und dürfte frisch ganz wasserfrei sein. MAUZELIUS Analytiker:

SiO ₂	SnO ₂	ThO ₂	Ce ₂ O ₃	(La, Di) ₂ O ₃ etc.	Y ₂ O ₃
28,88	0,22	0,18	0,83	4,15	61,84
Fe ₂ O ₃ etc.	CaO	MgO	Na ₂ O	Glühverl.	
0,45	0,11	0,05	0,08	3,33.	

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandl. 28. 93—101; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 102. 2/6. Ref. BÖGGILD.)
ETZOLD.

Hj. Sjögren, Edingtonit von Böhlet und von Kälpatrik in Schottland. Gute Krystalle ergaben das rhombische Achsenverhältnis 0,9867 : 1 : 0,6743. (Geol. Föreningens i Stockholm Förhandl. 28. 169—77; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 103—4. 2/6. Ref. BÖGGILD.)
ETZOLD.

Londerback, Benitoit und Carlosit. Der *Benitoit* ist sehr wechselvoll saphirblau gefärbt, bildet schön hexagonale, durchsichtige Krystalle, mit angedeuteter pyramidaler Spaltbarkeit, D. 3,64—3,65, Härte 6,25—6,50, optisch positiv und sehr polychroitisch. Das Mineral ist unl. in HCl, ll. in HF, schmilzt leicht und gibt saphirblaues Glas. BLASDALE fand, daß es ein Bariumsilicotitanat der Formel $\text{BaTiSi}_2\text{O}_9$, bestehend aus 43,68 SiO₂, 20,09 TiO₂, 36,33 BaO ist, das als Edelstein verwendet wird u. genetisch mit den h. Wässern des San Benito River in Zusammenhang zu bringen sein dürfte. — Der *Carlosit* tritt mit dem Benitoit vergesellschaftet auf, bildet schwarze oder braune, schwach durchsichtige, wahrscheinlich monokline

Krystalle mit vollkommener prismatischer Spaltbarkeit, Polychroismus, Härte 5—6. Die chemische Unters. steht noch aus. (University of California Publikations, Bull. of the Depart. of Geol. 5. 149—53; Bull. Soc. franç. Mineral. 31. 167—68. April-Mai. Ref. GAUBERT.) ETZOLD.

N. Norton Evans und **J. Austen Bancroft**, *Gedrit in Canada*. Gedrit fand sich in der Haliburton County, Ontario, reichlich in einem Amphibolit neben Granat, Cordierit, wenig Quarz, Biotit, Eisen u. Rutil. Jener Anthophyllit hat 2 Spaltbarkeiten, ist negativ, pleochroitisch (mattgelb, braungelb, grau) und ohne wirkliche krystallographische Begrenzung. EVANS fand bei gut gereinigtem Material die unten stehende Zus., welche auf RAMELSBERG's Formel $4\text{RSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Mg, Fe, H}_2$) führt.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	Summe
44,32	16,04	2,80	16,88	0,09	0,77	15,95	1,31	1,86	100,02

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 509—12. Juni. MC GILL Univ. Montreal.) ETZOLD.

Ph. Barbier, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Kalifeldspate*. Vf. suchte nach einer chemischen Abtrennung der Orthoklase von den Mikroklinen und prüfte, da in ersteren wiederholt Li und Rb gefunden worden ist, auf diese beiden Elemente. Stand hinreichend Material zur Verfügung, so wurde die Tonerde und das Eisenoxyd mit Kalkmilch niedergeschlagen, bei spärlichem Material wurde hierzu Ammoniak im Überschuß verwendet. Auch spektroskopisch wurde auf Li u. Rb geprüft. Als Resultat einer langen Prüfungsreihe ergab sich, daß die Orthoklase stets Li oder Rb oder auch beide enthielten, während die Mikrokline frei davon sind. (Bull. Soc. franç. Mineral. 31. 152—67. April-Mai.) ETZOLD.

Frank R. Van Horn, *Ein neues Vorkommnis von Proustit und Argentit*. Am Glacier Mountain, Summit County, Colorado, führt ein Gang in granitischem Gneis hauptsächlich silberhaltigen Bleiglanz mit bisweilen reichlichem Sphalerit. In einer Erweiterung nahm derselbe symmetrisch lagenförmige Struktur an und bestand im Innern aus Proustit gemischt mit fein verteiltem Quarz. Nach Analyse 1 ist dem Proustit etwas vom Pyrargyritmolekül (Ag_3SbS_3) beigemischt. Auf einer Strecke wurde jenes Mineral durch grob- oder feinkörnigen, schneid- und hämmerbaren Argentit vertreten, in dem DENNIS die Zahlen unter 2 fand:

	Ag	As	Sb	S	Unl.	Summe
1.	67,60	13,85	0,93	17,40	—	99,78
2.	83,57	—	—	12,66	3,62	99,85

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 507—8. Juni. Cleveland, Ohio.) ETZOLD.

F. Kolbeck, *Über ein zweites, altes Freiburger Vorkommen von Argyrodit (Plusinglanz)*. Zu FRENZEL's Angaben (Jahrb. für das Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1900. 61; C. 1901. I. 590) trägt Vf. nach, daß bereits 1817 auf „Bescheert Glück“ Argyrodit gefunden u. als „dunkles Rotgülden“ aufbewahrt worden ist. Dieses Stück ist im Gegensatz zum Himmelfürster Fund quecksilberfrei und besteht aus 75,28 Ag, 6,18 Ge, 0,36 Sb, 0,33 Fe u. 17,50 S nebst Spuren von As u. Cu. Angenommen wird PENFIELD's Formel $4\text{Ag}_3\text{S} \cdot \text{GeS}_3$. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 331—33. 1/6. Juni.) ETZOLD.

F. Kolbeck, *Das erste deutsche Chlörenitvorkommen aus dem Granit des Greifensteins bei Ehrenfriedersdorf im sächsischen Erzgebirge*. In einem Drusen-

raum einer pegmatitischen Ausscheidung wurde als älteste B. Turmalin, ferner Orthoklas, Quarz und als jüngstes Glied Childrenit in bis 1 cm großen Krystallen aufgefunden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 333—35. 1/6. Freiberg.) ETZOLD.

F. Kolbeck und M. Henglein, *Über ein neues Vorkommen von Euklas aus dem Pegmatite von Döbschütz bei Görlitz in Schlesien.* Prismatische Euklase mit D. 3,09 saßen auf licht fleischrotem Orthoklas in einer pegmatitischen Ausscheidung des Königshainer Stockgranits. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 335—37. 1/6. Freiberg.) ETZOLD.

F. Kolbeck und M. Henglein, *Ein neues Vorkommen von Phenakit von den Zinnerzgängen von Ehrenfriedersdorf im Erzgebirge.* Früher am Sauberge bei Ehrenfriedersdorf gefundene Stücke wiesen dem Alter nach auf: Quarz, Phengit, Phenakit (nicht ganz wasserklare, längsgestreifte Säulen), Apatit, Flußspat. Herderit fehlte. Möglicherweise ist der in FRENZELS mineralogischem Lexikon Sachsens erwähnte Achroit nicht solcher, sondern Phenakit gewesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 365—67. 15/6. Freiberg.) ETZOLD.

H. Rösler, *Über Kaolinbildung, einige Worte zur neuesten Literatur.* Des Vfs. Theorie der pneumatolytischen Entstehung des Kaolins ist wiederholt, zuletzt von STREMMER (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 122; C. 1908. I. 1645) angefochten worden. Vf. erklärt dazu, daß die Grauerdenbildung unter Humus- oder Kohlenbedeckung keine Kaolinisierung sei, und daß STREMMERs chemische Einwände sich gleichfalls nicht auf Kaoline bezögen. Ebenso wenig könne von einer allgemeinen Kaolindecke auf den Hallenser Porphyren die Rede sein, vielmehr beschränke sich dieselbe auf vereinzelte Nester und erscheine nirgends als Prod. einer normalen Verwitterung. So bleibe die pneumatolytische oder pneumatohydrogenogene Theorie unwiderlegt, die Grauerdentheorie schwebte in der Luft und die Theorie normaler kaoliniger Verwitterung verliere an Boden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 251—54. 7/6. Rodach.) ETZOLD.

E. Kalkowsky, *Geologie der Nephrite im südlichen Ligurien.* Vf. fand den Nephrit anstehend als durch Dislokationsmetamorphose aus Serpentin in der Zeit der B. des Apenningebirges entstandenes Gestein, das sich in 16 verschiedene Abarten zerlegen ließ. Am Monte Bianco stoßen an einer Verwerfung Tonschiefer und Saussuritgabbro und weiterhin Tonschiefer, Macigno und Kalkstein mit Eufotiden und Serpentin zusammen. Letzterer enthält den Nephrit in Gestalt größerer oder kleinerer Knollen. MANN fand bei hellgrünem homogenem Material von dort (reiner Nephritfilz, bestehend aus kurzen Faserbündeln mit dunklen Chloritanreicherungen) die Zahlen unter 1. — Dem Monte Bianco gegenüber an der Pinge von Libiolo ragen aus schwarzem, meist schieferigerem Serpentin je nach dem Chloritgehalt hellere oder dunklere Nephrite hervor, welche von hellem, knolligem und blätterigem Gangnephrit durchsetzt werden. In gleicher Weise tritt dort das von Verf. *Carcaro* genannte zähe Gestein auf, das etwa fünfmal so zäh ist wie Nephrit und u. Mk. aus einem Filz von winzigen Diopsidindividuen, Magnetkies, Pikotit, Chlorit (aus Diallag entstanden) und hellgelben Granaten besteht. Muttergestein ist gleichfalls Serpentin. Zus. 2.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Glühverl.	Summe	D.
1.	56,51	2,73	—	2,91	21,41	12,97	2,96	99,49	2,913—2,946
2.	53,71	4,42	—	19,99	19,53	2,38	100,03	3,13	

Analytische Chemie.

Artur Konschegg, *Zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Harne*. Bei der Best. des Gesamtschwefels nach SCHULZ (PFLÜGERS Arch. 121. 114; C. 1908. I. 554) geht Schwefelsäure (beim Eindampfen des Harnes mit HNO_3) verloren. Gute, mit der älteren Methode mit Soda und Salpeter übereinstimmende Resultate erhält man, wenn man dem Harne neben der Salpetersäure vor dem Erhitzen KNO_3 (1 oder 2 ccm einer 20%ig. KNO_3 -Lsg.) zusetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst über freier Flamme u. bei Entw. weißer Dämpfe über einem Drahtnetz erhitzt, nach dem Erkalten der Kolbeninhalt mit W. und HCl versetzt und aufgekocht. In Lsg. u. Waschwasser wurde dann die gebildete H_2SO_4 mit BaCl_2 in der Siedehitze gefällt, ohne vorher die HNO_3 mit HCl abzdampfen. (PFLÜGERS Arch. 123. 274 bis 278. 2/6. Innsbruck. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

P. Jannasch, *Über die Trennung von Chlor, Brom und Jod nur durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung*. Die Trennung der drei Halogene gelingt jetzt in einer modifizierten Form des früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3656; C. 1907. I. 64) angegebenen App. folgendermaßen. Das Halogengemisch wird zu 25 ccm mit W. aufgefüllt und nach Zusatz von 2,5—3 ccm Eg. , 5 ccm H_2O_2 und 1 ccm W. in CO_2 -Strom destilliert, wobei das Jod übergeht u. in 250 ccm W. mit 2—3 g Hydrazinsulfat und 15 ccm konz. Ammoniak aufgefangen wird. Nach Entfernung des Jods wird das Brom genau wie früher (l. c.) beschrieben abgeschieden und in 250 ccm W. mit 3—4 g NaOH und 2—3 g Hydrazinsulfat aufgefangen. Im Rückstand wird nach starker Verdünnung u. unter Zusatz von 15—20 ccm konz. HNO_3 das Chlor gefällt.

In einem Nachtrag erwähnt Vf., daß man zusammengesmolzenes *Halogensilber* aus Porzellantiegeln durch Stehenlassen mit 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenigen ccm h. W. und überschüssiger Natronlauge leicht entfernen kann, ohne die Silberrückstände mit fremden Metallen zu verunreinigen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 28—34. 1/6. [März.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Paul Jannasch und W. Jilke, *Über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus den Phosphaten in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrom, bezw. nur im Tetrachlorkohlenstoffstrom*. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3605; C. 1907. II. 1657.) Während beim Glühen von *Calciumphosphat* im Chlorstrom keine Spur Phosphorsäure übergeht, gelingt es, im Chlortetrachlorkohlenstoffstrom die Phosphorsäure abzudestillieren. Quantitativ gelingt dies, wenn man das Phosphat mit etwa der 20-fachen Menge reinen Quarzpulvers innig mischt und im Quarzschiffchen 6 Stdn. glüht. Das Destillat wird mehrmals mit starker HNO_3 eingedampft, in W. gel., filtriert u. mit Molybdänlsg. gefällt. Ebenso gelang die Best. der Phosphorsäure im *Natrium-* und *Kaliumphosphat*. Schließlich zeigte sich, daß die Dest. der Phosphorsäure noch besser u. schneller gelingt, wenn man das Chlor fortläßt und nur im Tetrachlorkohlenstoffstrom destilliert.

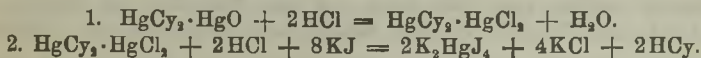
Im Ammoniakstrom verflüchtigt sich aus Magnesiumphosphat bei Hellrotglut keine Phosphorsäure. Ammoniumphosphat ist unter diesen Bedingungen teilweise flüchtig. Als Rückstand wurde eine in W. und Mineralsäuren fast unl. glasige Phosphorsäure beobachtet. Sehr leicht läßt sich im Tetrachlorkohlenstoffstrom *Ferriphosphat* verflüchtigen. Das mit übergehende Eisenchlorid läßt sich am be-

quemsten zurückhalten, wenn man am Ende des Rohres einen ca. 15 cm langen Glaswollebausch anbringt und diesen Teil des Rohres aus dem Ofen hervorragen läßt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 21—28. 1/6. [März.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

Geo. C. Stone, *Bemerkungen zur Abhandlung Keens über die volumetrische Bestimmung von Zink*. Vf. kritisiert verschiedene Angaben KEENS (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 225; C. 1908. I. 1330), die besonders das Einstellen der Lsg. und die Probenahme betreffen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 904—5. Mai. New-York. New-Jersey Zinc Co.)
ALEXANDER.

W. J. Karstlake, *Nachweis und Identifizierung von Mangan und Chrom nebeneinander*. Die k. Lsg. der Probe in verd. HNO₃ oder H₂SO₄ versetzt man mit 1—2 ccm AgNO₃-Lsg. der gewöhnlichen Konzentration, fügt eine verhältnismäßig große Menge (2—5 g) von festem Kaliumpersulfat hinzu und erwärmt vorsichtig, bis die O₂-Entw. vorüber ist. Mn ist dann in Permangansäure, Cr in Chromsäure übergeführt. Die Permanganatfärbung tritt zuerst auf und ist meist während der ersten Augenblicke des Erhitzens am besten erkennbar. Um die Ggw. von Cr nachzuweisen (die Chromat- oder Dichromatfärbung wird durch die Permanganatfärbung gedeckt), versetzt man die erkaltete Lsg. mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ ihres Volumens Ä., fügt H₂O₂ im Überschuß hinzu und schüttelt das Gemisch gut durch. Permanganat wird dabei unter Entw. von O₂ zers., während die Chromsäure in Perchromsäure übergeführt wird u. sich im Ä. mit blauer Farbe löst. Zuweilen verwendet man an Stelle von Ä. besser Essigester. Der Nachweis ist sehr scharf, ist in einem gewöhnlichen Reagenzglas leicht durchführbar u. erfordert weder Filtrationen, noch Schmelzen. Als Material kann entweder die ursprüngliche Substanz oder der Gruppenniederschlag verwendet werden. Halogenverbb. dürfen nicht zugegen sein. Bei Anwesenheit von viel Mn dürfen nur kleine Mengen der zu analysierenden Substanz verwendet werden, weil sonst das Mn dazu neigt, als MnO₂ auszufallen, bevor es in das Permanganat übergeführt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 905. Mai. Iowa City. Univ. of Iowa.)
ALEXANDER.

E. Rupp, *Über die acidimetrische Bestimmung beider Quecksilberkomponenten in Hydrargyrum oxycyanatum*. Die Zus. des Quecksilberoxycyanids läßt sich durch 2 einfache acidimetrische Titrationen ermitteln (vgl. HOLDEBMANN, Arch. der Pharm. 243. 600; C. 1906. I. 188 und GOY, Apoth.-Ztg. 22. 532; C. 1907. II. 560). Der Reaktionsmechanismus dabei ist folgender:



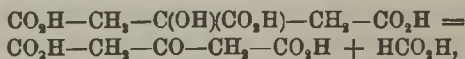
Die Ausführung der Titrationen gestaltet sich folgendermaßen: 0,3 g HgCy₂·HgO werden mit Hilfe von 0,5 g NaCl in 50 ccm w. W. gel., nach dem Erkalten mit 1—2 Tropfen Methylorange (0,2%ig.) versetzt u. mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zum Umschlag in Orangerot titriert, dann mit 1,5—2 g KJ versetzt, mit 100—125 ccm W. verd. und nochmals mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl titriert. Der Säurebedarf einer Einzeltitration betrage 12,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S. Dies entspricht 0,1384 g HgO = 46,15% u. 0,1616 g HgCy₂ = 53,85%. Für praktische Verhältnisse wäre ein Spielraum von ca. 12,5 bis 12,8 ccm zu gewähren, doch muß der Säureverbrauch für beide Titrationen ca. der gleiche sein. (Pharmaz. Ztg. 53. 435—36. 30/5.)
HEIDUSCHKA.

S. G. Liversedge, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Quecksilbersalzen in wässrigen Lösungen*. An Stelle der langwierigen Best. von Quecksilber als

HgS, welches oft Schwefel zurückbehält und bei kleinen Mengen die Best. ungenau macht, führt Vf. das Hg-Salz in Quecksilberjodid über, schüttelt dies mit Ä. aus und wiegt es nach dem Verdunsten des Ä. Er verfährt folgendermaßen: Eine abgemessene Menge der Lsg. — etwa 25 ccm — wird in einem Scheidetrichter tropfenweise mit einer 5%ig. Lsg. von KJ versetzt, bis kein Nd. mehr entsteht, und nach Zugabe von einigen Tropfen Phosphor- oder Citronensäure — um die lösende Wrkg. des überschüssigen KJ zu zerstören — wird dreimal mit je 50 ccm Ä. ausgeschüttelt. Nach Waschen mit wenig W. wird der Ä. aus gewogenen Erlenmeyerkölbchen abdestilliert und das zurückbleibende HgJ₂ im Dampfrockenschrank unter öfterem Durchblasen eines filtrierten Luftstromes eine Stunde getrocknet. Durch Multiplikation mit 0,597 erhält man die gesuchte Menge HgCl₂. Die beigefügten Analysen zeigen meist gute Übereinstimmung der angewandten Mengen und der erhaltenen Resultate. (The Analyst 33. 217—19. Juni. [1/4.*])

DITTRICH.

G. Favrel, *Methode zum Nachweis von Citronensäure, welche bei Wein verendbar ist.* Citronensäure wird durch konz. Schwefelsäure in Acetondicarbonsäure und Ameisensäure übergeführt:



von denen die erstere leicht genau zu charakterisieren ist. Die Lsg., welche mindestens 5 mg Citronensäure oder Citrat enthalten muß, wird zur Trockne verdampft u. in einem Reagensglas mit 3 ccm auf 100° erwärmter konz. H₂SO₄ (D. 1,84) geschüttelt. Wenn die durch Zersetzung der Ameisensäure erfolgte Entwicklung von CO etwa 2 Minuten gedauert hat, kühlt man ab, gibt die dreifache Menge W. hinzu, kühlt wieder ab und schüttelt mit A.-freiem Ä. aus. Bei Verdunsten desselben erhält man Nadeln von Acetondicarbonsäure. Zur Identifizierung löst man diese in 3 ccm W. und gibt einen Teil der Lsg. in stark verdünnte FeCl₂-Lsg.: man erhält eine rotviolette Färbung, welche durch Mineralsäuren verschwindet. Edelmetallsgg. von Au, Ag, Pd, Hg werden reduziert. — Die Rk. läßt sich auch zur *Erkennung der Citronensäure in Wein* verwenden: 100 ccm Wein werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit 7 ccm h. W. aufgenommen, mit 35 ccm 75%ig. A. versetzt und nach einer halben Stunde filtriert. Das Filtrat wird zu einer Lsg. von 0,4 g Ca-Acetat in 5 ccm W. gegeben, in dem abgeschiedenen Nd. von weißem Ca-Citrat wird wie oben Citronensäure ermittelt; auf diese Weise lassen sich leicht 10 cg im l nachweisen. Wichtig ist dabei, daß die Ä.-Lsg. keine Schwefelsäure enthält, man läßt daher vor dem Filtrieren gut absitzen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 177—79. Mai. Nancy. Ecole de pharmacie.) DITTRICH.

G. Gastine, *Nachweis von Reis im Getreidemehl.* Entgegnung auf die Kritik PELTRISOTS (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 50; C. 1908. I. 1095). (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 180—85. Mai.) DITTRICH.

H. Schrottenbach, *Eine Methode zur Bestimmung des Volumen- und Gewichtsverhältnisses von roten Körperchen und Plasma im Blute durch Wägung.* Bei der Methode des Vfs. wurde die Best. des Verhältnisses Blutkörperchen : Plasma durch Wägung am frischen Blute ermittelt. Ist v das Körperchenvolumen, v_1 das Plasmavolumen im Blutkörperchenvolumen V , s , s_1 , S das spez. Gewicht bezw. der Körperchen, des Plasmas, des Blutes, so ist das Verhältnis Körperchenvolumen zu Plasmavolumen $= v : v_1 = \frac{S - s_1}{s - s_1} : \left[1 - \frac{S - s_1}{s - s_1} \right]$ und das entsprechende Ge-

wichtsverhältnis = $v \frac{s}{S} : v_1 \frac{s_1}{S}$. (Näheres siehe Original.) Die Unterss. an Kaninchen ergeben ein Verhältnis von rund 30,5 Vol.-% Körperchen u. 69,5 Vol.-% Plasma; D. des Blutes im Mittel 1,050, des Plasmas 1,025, der Körperchen 1,107. Für das Gewichtsverhältnis ergibt sich rund 32% Körperchen und 68% Plasma. (PFLÜGERS Arch. 123. 312—22. 2/6. Graz. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

H. Matthes und E. Ackermann, *Über die unverseifbaren Bestandteile der Cocosbutter, sowie über ihren Nachweis in Mischungen mit Butter.* (Vorläufige Mitteilung.) Cocosbutter enthält zwei *Phytosterine*, deren eines 2 Mol. Br addiert und ein wl. Acetatettrabromid bildet; da nun Butter nur Cholesterin enthält, das zur B. eines solchen Tetrabromids nicht befähigt ist, so ließe sich auf diesem Wege ein chemisch exakter Nachweis von Cocosfett in Butter führen. Allerdings ist zunächst eine Unters. der unverseifbaren Bestandteile sowohl der Butter, wie der zu ihrer Verfälschung dienenden pflanzlichen und tierischen Fette erforderlich. — Durch Verseifen von 1 kg Cocosbutter mit alkoh. KOH wurden 1,25 g Rohphytosterin (F. 135—140°) und 0,25 g fl. Anteil erhalten. Bromiert man das acetylierte *Rohphytosterin* (F. 126—128°) in Ä. und Eg., so ergeben sich dünne Platten (C₃₃H₅₁O₂Br₄) vom F. 180—183° unter Zers. — Das Filtrat liefert nach dem Eindampfen und Umkrystallisieren aus A. mikrokrystallinische Aggregate vom F. 132—135° (Phytosterinacetatdibromid). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2000—1. 27/6. [10/6.] Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) JOST.

G. Halphen, *Nachweis der Wässerung von Wein.* Vf. zeigt, daß die von BLABEZ (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 47; C. 1908. I. 1096) aufgestellten Regeln zur Erkennung der Wässerung von Wein nicht einwandfrei sind, u. daß darüber noch weitere Erfahrungen gesammelt werden müßten. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 173—77. Mai.) DITTRICH.

Andreas Otto, *Qualitative Prüfung von Harn auf Glucose.* Beim Nachweis von *Glucose* im Harn mittels Phenylhydrazin und Eg. erhält man das Glucosazon zuweilen, vermutlich unter dem Einfluß gewisser Verunreinigungen, in einer Krystallform, die von der bekannten Form abweicht. In diesem Falle löst man zweckmäßig die ausgeschiedenen Krystalle in sd. A. u. fällt mit H₂O, wodurch das Osazon in seiner gewöhnlichen Form erhalten wird. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 809—13. 4/7. Amsterdam.) HENLE.

Parker C. Mc Ilhiney, *Eine Methode zum Analysieren von Schellack.* Zur Best. von Harz in Schellack empfiehlt Vf. die folgende Methode. In 20 ccm Eg. (99%lg.) oder absol. A. löst man 2 g der Probe unter gelindem Erwärmen. Die erkaltete Lsg. versetzt man allmählich mit 100—300 ccm PAe. (Kp. unterhalb 80°). Der Zusatz muß langsam geschehen, damit von den sich ausscheidenden Anteilen des Schellacks kein Harz mitgerissen wird. Die Eg.- oder A.-PAe.-Lsg. versetzt man nun tropfenweise unter Rühren mit 100 ccm W. Die Fl. scheidet sich dann in 2 Schichten. In der Petrolätherschicht sind die in PAe. l. Anteile (Harz und Schellackwachs) gelöst, während die wss.-essigsäure, bezw. wss.-alkoh. Schicht den ausgeschiedenen Schellack suspendiert enthält. Die PAe.-Schicht wird 1—2 mal mit W. gewaschen, durch ein trockenes Filter in eine gewogene Flasche filtriert u. der Verdampfungsrückstand gewogen. Den gewogenen Rückstand löst man in neutralem A., titriert mit 1/5- oder 1/10-n. KOH u. berechnet den Harzgehalt unter der Annahme, daß das Äquivalentgewicht des Harzes 346 beträgt. Besser ist es, Harz und Schellackwachs in der folgenden Weise voneinander zu trennen. Die

neutralisierte alkoh. Lsg. des Verdampfungsrückstandes versetzt man in einem Schütteltrichter mit einem deutlichen Überschuß von Alkali und einer genügenden Menge PAe. Dem gut durchgeschüttelten Gemisch setzt man etwas W. zu, trennt die Schichten, wäscht die PAe-Schicht mit W. und extrahiert die alkoh. Harzlg. nochmals mit PAe. Die alkoh. Harzlg. kocht man in einer gewogenen Flasche, event. nach weiterem Zusatz von etwas W., bis der A. durch Kochen verdampft ist, und fällt dann das Harz durch Zusatz von verd. HCl. Die saure Fl. wird durch ein feuchtes Filter in der Weise abgessen, daß die Hauptmenge des Harzes in der Flasche verbleibt. Das Harz wäscht man mit W. aus, dekantiert das W. so vollkommen als möglich, extrahiert die auf dem Filter befindlichen Anteile des Harzes mit PAe., bringt die PAe.-Lsg. in die gewogene Flasche und destilliert den PAe. ab. Das Harz bleibt dann in wägbarer Form zurück. Enthält das Harz noch Spuren von W., so fügt man noch etwas trockenen PAe. hinzu u. destilliert diesen wieder ab. Die Identität des Harzes wird durch Best. der Jod- u. Säurezahl festgestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 867—72. Mai. [6/3.*] New-York City.)

ALEXANDER.

F. Schwarz und J. Marcusson, *Zur Kenntnis der Naphthensäuren*. Ein angeblich reines als *Saponaphtha* bezeichnetes Mineralöl war auf Grund eines hohen Gehalts an freier Säure und starken Gelatinierens bei der LUXschen Probe als fetthaltig bezeichnet worden. Vf. suchten daher die SS. abzuscheiden, wobei zweckmäßig die Mineralsäure statt mit W. mit konz. Natriumsulfatlsg. ausgewaschen wurde. Die nach dem Abdestillieren des Ä. zurückbleibenden SS. (etwa 16%), D. 0,9216, sind offenbar Naphthensäuren; sie zeigen die in der folgenden Tabelle angegebenen Konstanten. Zum Vergleich wurden Naphthensäuren aus Schmierölraffinationslaugen herangezogen. Die Eigenschaften der Naphthensäuren schwanken,

Säuren aus	Äußere Erscheinungen	VZ.	Jodzahl nach		Löslichkeit in bis 50° sd. Bzn.	Rk. auf Schwefel
			WALLER	WIJS		
1. Saponaphtha	zähflüssig dunkelbraun, nach Naphthensäuren riechend	145,8	28,4	42,3	klar l.	schwach
2. russischem Schmieröl	dickölig, fadenziehend, braunschwarz, nach Naphthensäuren riechend	118,3	5,5	21,8	klar l.	stark
3. galizischem Schmieröl	weichharzartig, fadenziehend, braunschwarz, Geruch wie 2.	87,6	30,7	51,5	klar l.	stark
4. rumänischem Schmieröl	wie 3.	157,4	4,0	—	klar l.	stark

je nachdem aus welchem Rohmaterial sie gewonnen sind. — Bei Ausführung der LUXschen Probe tritt bekanntlich Gelatinieren oder Festwerden und gleichzeitig Schaumbildung ein, wenn größere Mengen Fett zugegen sind, dagegen lediglich Gelatinieren bei geringem Gehalt an Fett. Letzteres Verhalten wird auch bei Ggw. von Kolophonium und nach vorstehendem bei Vorliegen von Naphthensäuren beobachtet. Man wird daher bei Prüfung von Mineralölen darauf Rücksicht nehmen müssen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 165—66. Juli. K. Materialprüfungsamt.)

ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

P. Pipereaut, *Die mechanischen Sulfidrösten*. Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiet. (Rev. générale de Chimie pure et appl. 11. 233—42. 28/6.) BLOCH.

H. Schmidl, *Zur Zweiteilung der Gloverfunktion*. Erwiderung an M. NEUMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 881; C. 1908. I. 2213). (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1456. 3/7. [4/6.] Memel.) BLOCH.

Hjalmar von Feilitzen, *Wie verhält sich der Stickstoffkalk beim Lagern?* Durch sorgfältige Verpackung des Düngemittels (in dichten Holzfässern) kann man es ohne die früher (Chem.-Ztg. 31. 385; C. 1907. I. 1466) erwähnten Übelstände (N-Verlust) sogar mehrere Monate lang aufbewahren. (Chem.-Ztg. 32. 542. 3/6. Jönköping.) BLOCH.

Geo B. Heckel, *Schutz von Eisen und Stahl gegen Korrosion und Rosten*. Vortrag über die gebräuchlichen Methoden. (Journ. Franklin Inst. 165. 449—67. Juni. [9/4.*]) BLOCH.

Ottokar Fallada, *Rübenzuckerindustrie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 177—80. 1/7. Chem.-Techn. Versuchsstat. f. Rübenzuck.-Ind. Wien.) BLOCH.

Emil Saillard, *Die Rübenversuche des Laboratoriums des Syndikats der Zuckerfabrikanten Frankreichs*. Im Gegensatz zu früheren Angaben wird nunmehr gefunden, daß die Rübensorten mit dem höchsten Zuckergehalt auch hinsichtlich des Zuckerertrages pro Hektar an der Spitze stehen, offenbar weil die hochwertigen Rübe im Laufe der Jahre größere Widerstandsfähigkeit und vermehrte Stetigkeit der Eigenschaften erreicht hat. — Der Natriumgehalt der Rüben vermindert sich mit steigendem Zuckergehalt viel stärker als der Kaliumgehalt. Rüben gleichen Zuckergehaltes können verschiedene Mengen während des Verlaufes der Fabrikation nicht entfernbarer Stickstoffs enthalten, obwohl der Gesamtstickstoffgehalt im Verhältnis zum vorhandenen Zucker sich im allgemeinen in dem Maße verringert, als die Zuckermenge steigt. Man kann demnach aus gleichviel Zucker enthaltenden Rüben unter gleichen Arbeitsbedingungen erste Füllmassen erhalten, die nicht denselben Aschengehalt, noch dieselbe Reinheit zu besitzen brauchen. Die Best. des Zuckergehaltes genügt also nicht zur Beurteilung der Rübe hinsichtlich der Zuckerfabrikation. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 503—20. Juni. Vortrag, gehalten auf dem zweiten internationalen Kongreß für Zuckerindustrie und Gärungsgewerbe.) MEISENHEIMER.

H. Claassen, *Der Säuregehalt der Säfte in der Diffusion*. Der Säuregehalt des Diffusionsaftes ist unabhängig von dem Säuregehalt der Abwässer, wenn diese in gesundem Zustande zurückgeführt werden; er ändert sich nur mit dem wechselnden Gehalt der Rüben an S. (vgl. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1906. 266; C. 1906. I. 1193). Der verhältnismäßig hohe Säuregehalt der Diffusionsabwässer ist nicht auf Bakterientätigkeit zurückzuführen. Berechnet man die S. als Oxalsäure, so ist die durchschnittlich gefundene Säuremenge im Diffusionsaft 0,04 bis 0,05%, die des Druckwassers der Batterie 0,025—0,030% mit Phenolphthalein als Indicator, mit Lackmus $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{3}$ weniger. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 497—505. Juni.) MEISENHEIMER.

Augustus H. Gill, *Über die Oxydation des Olivenöls*. Zum Ölen von Woll-

vorgespinnten wird meist mit NH_3 oder Soda emulsiertes *Olivenöl* benutzt. Die Ergebnisse einer Unters. von aus Wollvorgespinnten extrahierten Ölen veranlaßten den Vf., das Verhalten zu prüfen, das in Baumwolle fein verteiltes Olivenöl bei der Einw. von Luft u. Licht zeigt. Die Verss. bestätigen die Angaben von BALLANTYNE (Journ. Soc. Chem. Ind. 10. 29) und zeigen, daß Olivenöl, wenn es sich nicht in sehr fein verteiltem Zustand befindet, wie auf Baumwolle, durch den Einfluß von Luft und Wärme nur wenig verändert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 874 bis 876. Mai. Boston. Massachusetts Inst. of Technology.) ALEXANDER.

Eduard de Grousseau, Verfahren zur Verseifung von Fettkörpern im kugelförmigen Zustande durch Alkalicarbonate und Anwendungsformen dieser Methode. Vf. hat beobachtet, daß Fettkörper, in geeigneten KW-stoffen gel. und in einen Zustand möglichst feiner Verteilung gebracht, durch wss. Lsgg. von Alkalicarbonaten bereits bei 100° vollständig verseift werden können. Zur Verseifung von Fettkörpern werden nach diesem Verf. z. B. 10 kg der *Fette* in 10 kg eines Gemisches von 23,5 Tln. Petroleum, 36,5 Tln. Oleonaphtha und 40,0 Tln. Terpentin in der Wärme gel. Andererseits werden 50 kg geraspelter Seife mit 50 kg W. in einem geschlossenen Mischer mit einer Dampfchlange zu einer teigartigen M. verrührt, dann die Lsg. des Fettes in dem KW-stoffgemisch zugegeben u. nach etwa $\frac{1}{4}$ Std. weiter durchgerührt. Diese ganze M. wird sodann allmählich zu einer in einem besonderen Kessel mit Rührwerk bereiteten Lsg. von 200 kg wasserfreiem Na_2CO_3 in 500 kg W. bei etwa 100° unter Rühren gegeben, wobei eine äußerst feine Verteilung der Fettmasse entsteht, die demzufolge eine völlige Spaltung in Fettsäure und Glycerin erleidet. Die Temp. wird hierbei konstant bei $100-110^\circ$ gehalten. Außer zur *Seifenfabrikation* eignet sich dieses Verf. zu jeder Art Entfettung, insbesondere zur Entfettung von Textilwaren, doch muß bezüglich der Arbeitsweise auf das Original verwiesen werden. Das neue Verf. arbeitet nach Vf. weit schneller und daher ökonomischer als die andern bekannten Methoden. (Les Corps Gras industriels 34. 354—56. 15/6.) ROTH-Cöthen.

J. Freundlich, Über Löslichkeit von Kaliseifen verschiedener Fette in Alkohol. Absoluter oder überhaupt hochprozentiger A. löst Seifen, ohne sie zu dissoziieren. Mit dem höheren Molekulargewicht steigt die Unlöslichkeit der Seifen in A., nur die Seifen ungesättigter Fettsäuren, namentlich der Ölsäure, sind viel leichter l. als die selbst eine geringere Anzahl von C-Atomen besitzenden gesättigten Fettsäuren. Genau so liegen die Verhältnisse bei Wasser als Lösungsmittel. 100 ccm 95%ig. A. lösen bei 22° 1,136 g $\text{KC}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$; 1 Tl. $\text{KC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$ löst sich in 6,6 Tln. sd. A., 1 Tl. $\text{KC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$ in 2,15 Tln. A. Die vom Vf. untersuchten Fette ließen 4 verschiedene Gruppen erkennen: I. Gruppe: *Ricinusöl, Sesamöl, Cocosöl, Cottonstearin, Speiseleimöl, Mohnöl*. Die 5%ige Seifenlsg. — hergestellt durch Verseifung von etwa 1 g Fett mit genau 20 ccm alkoh. $\frac{1}{3}$ -n. KOH, D. 0,85 — ist bei einer Temp. von etwa 10° klar. — II. Gruppe: *Schweineschmalz, Butter, Palmöl, raffiniertes Rüböl, technisches Sonnenblumenöl, rohes Rüböl*. Die $1\frac{1}{4}$ %ige Seifenlsg. ist bei 10° klar. — III. Gruppe: *Rindertalg, Erdnußöl, Hammeltalg*. Die 0,31%ige Seifenlsg. ist bei 10° klar. — IV. Gruppe: *Mimusops-Djave-Fett, Stearin*. Die 0,16%ige Seifenlsg. ist bei 10° klar. — Die gewählten Konzentrationsverhältnisse sind natürlich willkürliche; die verd. Lsgg. wurden aus den zunächst wie bei Gruppe I hergestellten konz. Lsgg. durch Vermischen mit dem gleichen Volumen absoluten A. erzeugt. Bezüglich der Erklärung der verschiedenen Löslichkeit der Kaliseifen muß auf das Original verwiesen werden. Schließlich teilt Vf. noch einige Trennungsverss. bei Erdnußöl, Schweineschmalz, Stearin und Hammeltalg mit; bei einer Filtration der Seifenlsgg. bleiben oben auf dem Filter die Seifen hochmolekularer

fester Fettsäuren, im Filtrat finden sich die Seifen niedrigmolekularer Fettsäuren und der Ölsäure. Eine bestimmte Methode läßt sich natürlich ohne reichliches analytisches Material nicht ausarbeiten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 133 bis 136. Juni u. 160—61. Juli. Mannheim. Lab. d. Palminwerke H. SCHLINCK & Co.)
ROTH-Cöthen.

F. W. Dafert und J. Wolfbauer, *Über harzhaltige Seifen*. Auf Grund praktischer Verss. konnten Vff. nachweisen, daß ein Harzzusatz den Wascheffekt nicht erhöht, sondern daß harzhaltige Prodd. im Vergleich zu harzfreien Seifen gleicher Herkunft bei Verwendung in der gewöhnlichen praktischen Wäscherei technisch minderwertig sind. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 163—64. 15/6. Wien. K. K. land-wirtsch. chem. Vers.-Stat.)
BRAHM.

Jürgen Fortmann, *Die Industrie der Teerprodukte*. (Chem. Ztschr. 7. 89—94. 1/5.; 113—19. 1/6.; 125—30. 15/6. Schwientochlowitz.)
BLOCH.

Francis J. G. Beltzer, *Elektrolytische Bleicherei*. Studien über die ökonomische Fabrikation von Alkalihypochloriten auf elektrolytischem Wege. (Revue générale de Chimie pure et appl. 1908. 220—31. 14/6.)
JOST.

Robert Nowotny, *Fluoride als Konservierungsmittel für hölzerne Leitungsmaste*. Praktische Verss. über das Imprägnieren von Telegraphenstangen mit Zinkfluoridlösung ergaben eine wesentliche Überlegenheit gegenüber den mit CuSO_4 imprägnierten Stangen. Zur Imprägnierung diente ein saures Salz der Zus. $\text{ZnF}_2 \cdot 2\text{HF}$. Die Anwesenheit der freien Flußsäure (etwa 0,3%) erhöht die antiseptische Wrkg. Das in einem längeren Einlaugen der lufttrockenen Stangen in der konservierenden Fl. bestehende Tränkungsverfahren erwies sich als praktischer, als das Boucherieverfahren, welches derart ausgeführt wird, daß so lange Fl. auf die Holzstämmen aufgetropft wird, bis die Abtropfflüssigkeit einen bestimmten Bé.-Gehalt hat. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 164—66. 15/6. Wien. Handelsministerium.)
BRAHM.

Luigi Ermanno Cavazza, *Beitrag zum Studium der Gerbstoffe*. (Vorläufige Mitteilung.) (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 13—20. — C. 1908. I. 1648.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12h. Nr. 200006 vom 13/2. 1907. [6/7. 1908].

Kurt Hiehle, Nürnberg, *Verfahren zur Erhitzung von Gasen oder Gasgemengen, z. B. von Luft, durch elektrische Flammen*. Dieses Verf. bezweckt, beliebig große, elektrische Energiemengen in Wärme in einer einzigen Flamme von höchstmöglicher Temp. und verhältnismäßig geringer Oberfläche umzusetzen; erreicht wird dies dadurch, daß die Gase zwischen zwei Elektroden hindurchgeführt werden, welche so ausgebildet sind, daß zwischen ihnen eine in der Durchflußrichtung des Gases divergente Düse entsteht, durch welche das Gas (Luft) zugeleitet wird, und welche eventuell ringförmig ausgebildet sein kann. Infolge dieser *düsenartigen Elektrodenausbildung* wird der an dem engsten Düsenquerschnitt entstehende Flammenbogen ähnlich wie beim SIEMENSschen Hörnerblitzableiter aus dem Raume zwischen den Elektroden herausgeschleudert, und die größte Hitze erst in einiger Entfernung von den Polen entwickelt, so daß diese vor der zerstörenden Wrkg. der Höchsttemp. geschützt sind. Das Hinausschleudern der Flamme aus dem Düsenraum wird teils

durch die aus der Elektrodenform sich ergebende dynamische Wrkg. des elektrischen Stromes, teils durch die Ausdehnung der erhitzten Gase bewirkt; es kann noch dadurch befördert werden, daß durch vorherige Kompression oder durch Absaugen der erhitzten Gase ein Überdruck vor der Düse erzeugt wird. Zur Erhöhung ihrer elektrischen Leitfähigkeit werden die Arbeitsgase, möglichst an den heißen Abgasen, vorgewärmt. Sie können entweder sämtlich durch die Düse geführt werden, oder es kann auch ein Teil derselben auf beliebig anderem Wege der Flamme zugeführt werden. Die Regulierung der Größe u. Temp. der Flamme kann durch Änderung des Düsenquerschnitts, z. B. durch gegenseitiges Verschieben der Elektroden, erfolgen.

Kl. 121. Nr. 200138 vom 8/3. 1906. [9/7. 1908].

Max Platsch, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Stickoxyden aus Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasen im elektrischen Lichtbogen unter Kühlung der Reaktionsprodukte*. Das Verf. bezweckt die Kühlung der Reaktionsgase in rationellerer Weise wie bisher, u. zwar dadurch herbeizuführen, daß staubförmige, feste, vorzugsweise sauerstoffabsplattender Substanzen, wie *Superoxyde*, als Kühlmittel in den den Lichtbogen verlassenden Gasstrom eingeführt werden. Die genannten Körper haben ein sehr großes Wärmeabsorptionsvermögen und kühlen deshalb die Reaktionsgase sehr stark. Sie verdünnen die Gase nicht und sind aus diesen leicht abzuscheiden. Der abgesplattene, in status nascens befindliche Sauerstoff bewirkt eine Erhöhung der Stickoxydausbeute. Endlich sind die Oxyde auch leicht zu regenerieren und von entstandenem Nitrit, bezw. Nitrat leicht zu trennen.

Kl. 121. Nr. 200291 vom 16/11. 1906. [11/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171991 vom 2/4. 1905; vgl. C. 1906. II. 379.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite*. Diese Abänderung des Verf. des Hauptpatents beruht auf der Beobachtung, daß kurzes Erhitzen auf hohe Temp. und sehr rasches Trocknen weit weniger gefährlich für die Zers. des Natriumhydrosulfits ist als das früher geübte Verf.: langes Erhitzen auf niedriger Temp., z. B. im Vakuum, u. zwar ist dies dem Umstand zuzuschreiben, daß sich auf diese Weise intermediär Anhydrid bilden kann. Bringt man z. B. Natriumhydrosulfithydratpreßkuchen in dünner Schicht auf eine z. B. mit starkem Dampfdruck von innen auf über 100° geheizte hohle Platte, so schmilzt die M. nicht etwa zu einer klaren Fl., sie wird vielmehr augenblicklich breiig weißlich, weil sich anhydriertes Salz abscheidet, Hydratwasser wird frei u. verdunstet bei der hohen Temp. rapid, bis schließlich eine harte M. von sehr hohem Titer an Hydrosulfit zurückbleibt. Das Verf. kann z. B. in der Weise ausgeführt werden, daß man festes *Natriumhydrosulfithydrat* oder einen feinen, zweckmäßig schwach alkal. gehaltenen Brei oder eine ebensolche konz. Natriumhydrosulfitlg. kontinuierlich auf eine stark mit Dampf geheizte Platte oder auf ein endloses, irgendwie, z. B. durch Dampfplatte oder -zylinder, beheiztes Band (bezw. Sieb oder Drahtnetz), oder auf eine rotierende geheizte Walze oder zwischen zwei in entgegengesetztem Sinne laufende geheizte Walzen aufbringt u. hierbei das W. infolge der hohen Temp. der Heizfläche rasch verdampft; das Verdampfen kann auf diese Weise sogar an offener Luft geschehen, zweckmäßiger ist es jedoch, die Luft tunlich abzuhalten. Die Verdampfung kann noch beschleunigt werden durch Beseitigung des W. unter vermindertem Druck, oder, falls stark genug geheizt wird, um die Temperaturenniedrigung durch Verdampfung wieder auszugleichen, durch Vakuum; im letzteren Falle ist es zweckmäßig, die gleichmäßige Zuführung des Breies mittels Schnecke und Verteilungswalzen zu bewirken. Ferner hat es sich besonders vorteilhaft erwiesen, dem Hydro-

sulfhydrat oder der Lsg. indifferente Körper zuzuführen, welche das trockene Hydrosulfitpulver vor der Luft einw. schützen, wie z. B. insbesondere *Gummilösung*, ferner *Stärke*, *Melasse*, *Traganth*- usw. Lsg. Doch sind diese Zusätze nicht unbedingt nötig. Das auf die vorbeschriebenen Arten getrocknete, zweckmäßig, z. B. durch Einfallenlassen in k. Toluol gekühlte, von der Trockenvorrichtung mittels geeigneter Vorrichtungen, z. B. Abstreichevorrichtung bei Zylinder, oder Brechvorrichtung bei Band, Sieb oder Drahtnetz, abgenommen, sehr dichte Prod. ist — besonders nach völligem Nachtrocknen im Vakuum — sehr beständig.

Kl. 121. Nr. 200199 vom 7/5. 1907. [10/7. 1908].

Edmond Cantenot, Lons-le Saunier, *Apparat zum kontinuierlichen Verdampfen von Salzlösungen*. Mittels dieses App. wird bezweckt, das Temperaturgefälle beim Verdampfen von Salzlsg. in *Mehrkörperapparaten* möglichst niedrig zu halten; dies soll nun dadurch erreicht werden, daß die ringförmig gestalteten, am Boden mit je zwei Salzauffangbehältern in Verb. gebrachten Verdampfungskammern in ihrem Inneren mit freiliegenden Rohrringgruppen versehen sind, von denen die zur untersten Verdampfungskammer gehörende Gruppe mit Frischdampf gespeist wird, während die in den darüber befindlichen Kammern gelegenen Rohrringgruppen jeweils mit dem Hohlraum des Doppelbodens derselben in freier Verb. stehen und von diesem mit von der nächst unteren Kammer herkommenden Dampf gespeist werden, um als zusätzliche Heizfläche den Doppelboden hinsichtlich Heizwrg. zu unterstützen, so daß ohne Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit das Temperaturgefälle zwischen den aufeinanderfolgenden Verdampfungskammern verringert wird. Infolgedessen braucht die Anfangstemp. des Heißdampfes weniger hoch gewählt zu werden, oder es kann bei gleichbleibender Anfangstemp. die Anzahl der übereinander gestapelten Verdampfungskammern beträchtlich vermehrt werden, wodurch der App. für den Großbetrieb sehr geeignet wird, was noch dadurch unterstützt wird, daß infolge der ringförmigen Gestaltung der Verdampfungskammern deren radiale Weite sehr groß genommen werden kann. — Die ringförmige Gestaltung der Verdampfungskammern läßt ferner das Triebwerk für die zur Loslösung des abgelagerten Salzes dienenden Kratzer und für auf den Rohrringgruppen schleifende Reiniger innerhalb des mittleren freien Raumes des App. verlegen.

Kl. 120. Nr. 199583 vom 2/6. 1906. [20.6. 1908].

Albert Droste, München, *Verfahren zur Herstellung von Oxalsäure aus cellulosehaltigen Materialien*. Die bei Einw. alkal. Permanganatlg. auf *Cellulose* anfänglich entstehende Oxalsäure geht zum größten Teil unter dem weiteren Einfluß dieses Oxydationsmittels in Kohlensäure über. Es wurde nun gefunden, daß die intermediär auftretende *Oxalsäure* vor weiterer Zers. geschützt werden kann, wenn das Permanganat in sodaalkal. Lsg., ferner auch, wenn Permanganat — oder vorteilhafter Manganat — in ätzalkal. Lsg. (Natron- wie Kalilauge) gewisser Konzentration zur Anwendung gebracht wird, unter deren Einfluß die Ausscheidung der gebildeten Oxalate erfolgt. Die Oxydation zu Oxalsäure vollzieht sich unter diesen Bedingungen bereits in der Kälte und äußerst glatt; sie gibt Ausbeuten, welche die bei der Verschmelzung von cellulosehaltigen Materialien mit Ätzkali erhaltenen noch übertreffen. Die Ausführung des Verf. geschieht in der Weise, daß *Holzwohle*, *Sägespäne*, zerkleinerte *Holz-* oder *Papierabfälle* usw. mit der etwa 50-fachen Gewichtsmenge einer Auflösung von Natriumcarbonat, D. 1,04—1,1, bezw. einer Ätzalkalilsg. vom gleichen D. übergossen u. unter kräftigem Rühren die infolge des abweichenden Cellulosegehaltes der zur Verwendung gelangenden Ausgangsmaterialien durch eine Vorprobe festzustellende Menge gepulverten Permanganats, bezw. Manganats zuge-

setzt wird. Dabei findet eine spontane Temperatursteigerung statt. Wird das Gemisch genügend lange unter häufigem Rühren sich selbst überlassen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temp. Umsetzung zu Oxalsäure ein. Der Oxydationsprozeß kann aber auch durch Anwendung höherer Temp. beschleunigt werden. Hierzu wird das Gemisch nach Eintragen des Oxydationsmittels bei gewöhnlicher Temp. und 12–20-stündigem Stehen unter zeitweisem Durchrühren auf Wasserbadtemp. erhitzt und darauf einige Zeit unter ständigem Rühren und Ersatz des verdunsteten W. gehalten.

Kl. 12o. Nr. 199618 vom 15/9. 1904. [19/6. 1908].

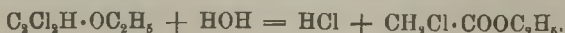
Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure*. Das Verf. zur Darst. haltbarer Doppelverb. von Aldehyden mit Reduktionsprodd. der schwefligen S. besteht darin, daß man auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen eines Aldehyds und Zinkstaub oder Eisen schweflige S. bis zum Verschwinden der Metalle, d. h. die äquimolekulare Menge, einwirken läßt. Man kommt so direkt zu reinen *Aldehyd-Hydrosulfiten*, frei von Aldehyd-Bisulfit und anderen Salzen. Man erhält, je nachdem man bei der Reaktion wenig oder viel W. oder eine andere indifferente Fl. zugibt, ein festes oder pastenförmiges Reaktionsprod., bestehend aus der gesuchten wl. *Zinkhydrosulfitverb.* Die Beschreibung enthält ein Beispiel für die Anwendung von *Formaldehyd*.

Kl. 12o. Nr. 199619 vom 31/12. 1905. [20/6. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren*. Läßt man auf aromatische Verb. mit reaktionsfähigen Halogen- oder Nitrogruppen *Thioglykolsäuren* in Ggw. von Alkalien oder alkal. wirkenden Salzen einwirken, so wird das Halogen oder die Nitrogruppe durch das Radikal $\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ersetzt, und man erhält die entsprechenden *Arylthioglykolsäuren*. Eine Reduktion von Nitrogruppen findet hierbei nur in untergeordnetem Maße statt. — Aus *p-Nitrochlorbenzol* und *Thioglykolsäure* entsteht *p-Nitrophenylthioglykolsäure*, lange, gelbliche Nadeln (aus W. oder A.), F. 152°. — *o-Nitrophenylthioglykolsäure* schm. bei 157°. — Aus *o,p-Dinitrochlorbenzol* erhält man *Dinitrophenylthioglykolsäure*, F. 167–168°; wl. in W. und A.; ll. in Alkalien. — *o-Dinitrobenzol* liefert dieselbe *o-Nitrophenylthioglykolsäure*, wie *o-Nitrochlorbenzol*.

Kl. 12q. Nr. 199624 vom 13/1. 1907. [24/6. 1908].

Georges Imbert und Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Glycinen und Derivaten derselben*. Aromatische Glycine wurden bisher durch Kondensation von aromatischen Aminen mit Monohalogenessigsäurederivaten hergestellt. Es wurde nun gefunden, daß die letzteren vorteilhaft durch Dihalogenvinyläther ersetzt werden können, welche (vgl. franz. Pat. 375167 und brit. Pat. 5014/1907) leicht zugängliche Körper sind. Die Entstehung der aromatischen Glycinderivate aus den Dihalogenvinyläthern kann in der Weise erklärt werden, daß man sich die letzteren intermediär in Monohalogenessigester umgelagert denkt:



Die Rk. wird zweckmäßig in der Weise durchgeführt, daß man 1 Mol. Dihalogenvinyläther mit etwa 3 Mol. des aromatischen Amins in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. erhitzt, wobei man auch statt eines Überschusses äquimolekulare Mengen des betreffenden Amins verwenden und während der Rk. allmählich andere säurebindende Substanzen (wie Erdalkalicarbonate) unter Vermeidung eines Überschusses

zusetzen kann. Man erhält so ein Gemisch von *Arylglycinester* und *Arylglycinanilid* (bezw. -*toluid* etc), deren gegenseitiges Mengenverhältnis von den Arbeitsbedingungen abhängt. — So wird ein Gemenge von 90% *Phenylglycinester* und 10% *Phenylglycinanilid* durch Erhitzen eines Gemisches von *Dichlorvinyläthyläther* und *Anilin* und *W.* erhalten. An Stelle des *Dichlor-* kann auch der *Dibromvinyläthyläther* verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 199690 vom 1/4. 1906. [30/6. 1908].

Albert Friedlaender, Berlin-Halensee, *Verfahren, um Hydroxylderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen.* Um wasserunl. oder w. *Hydroxylderivate aromatischer KW-stoffe*, welche außer einer Hydroxylgruppe noch weitere Gruppen enthalten, in *W. l.* zu machen, werden sie nun mit wasserl. aromatischen *Hydroxyldervaten*, gegebenenfalls unter Zusatz von *W.*, vermischt. So wird eine *Mischung der verschiedenen Kresole* oder *Reinkresole* durch Zusatz der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge *Resorcin* vollständig wasserl.; ein Gemisch von 1 kg *Resorcin* mit 100 g *Thymol* ist vollständig wasserl., auch kann man gleichzeitig je 100 g *Benzoesäure* und *Thymol* anwenden; 1 kg *Alizarin* wird bei gewöhnlicher Temp. von etwa 60 kg durch wenig Wasserzusatz verflüssigten *Phenols* mit rotbrauner Farbe gelöst. Beim Eingießen in *W.* scheidet sich das *Alizarin* nur zum Teil wieder aus, ein Teil bleibt mit rosenroter Farbe gelöst; 50 g *Guajacol* im Gemisch mit 110—120 g *Resorcin* sind vollständig wasserl.; 1 kg *Kresol* wird in eine Lsg. von 4 kg *Brenzcatechin* in *W.* gegossen. Die klare Lsg. läßt sich beliebig mit *W.* verdünnen; *p-Nitrophenol* wird durch die ungefähr vierfache Menge *Resorcin* wasserl. — Dabei kann man das feste Gemisch transportieren und erst im Gebrauchsmoment lösen. Man erhält so zunächst konz. Lsgg., die weiter verd. werden können. Man kann in dieser Weise *Pastillen für Mundwässer, kosmetische Zwecke* u. dgl. herstellen.

Kl. 12q. Nr. 200064 vom 9/3. 1907. [6/7. 1908].

F. Hoffmann-La Roche & Cie, Basel, *Verfahren zur Darstellung von in Wasser unlöslichen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Kondensationsprodukten aus Halogenphenolen, Formaldehyd und Ammoniak.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß *Halogenphenole*, z. B. *Chlorphenol, Jodphenol, Dibromguajacol, Dibromnaphthol, Tribromphenole* und andere, sich, wie es von den einfachen Phenolen bereits bekannt ist (Pat. 99570, vgl. C. 99. I. 462 u. franz. Pat. 335725) ebenfalls mit *Formaldehyd und Ammoniak kondensieren lassen*, wenn man die *Halogenphenole* mit wss. *Formaldehyd- u. Ammoniaklsg.* vermischt, nach beendeter Rk. zur Trockene eindampft und die so erhaltenen *Kondensationsprodd.* durch Umlösen und Wiederansfällen reinigt. Infolge ihrer Eigenschaft, *Formaldehyd abzuspalten*, können die neuen Prodd. als *Pulverantiseptika* Verwendung finden. Nach BECHHOLD u. EHR- LICH (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 173) wirken die halogenhaltigen Phenole stärker baktericid als ihre Muttersubstanzen, so daß die neuen Körper auch eine höhere antiseptische Kraft als die bekannten Verbb. haben; außerdem sind sie noch bedeutend weniger giftig, was für ihre praktische Anwendung von Wichtigkeit ist. — Die *neuen Kondensationsprodukte* sind geruchlose, mehr oder weniger (hellgelb, zitronengelb, gelb, braun, bezw. hellbraun) gefärbte Pulver, die in *W. unl.*, aber all. in *Chif.*, schwerer l. in *Eg., h. A. und Bzl.* sind. Dagegen sind die im Patent 99570 beschriebenen Körper in allen bekannten Lösungsmitteln unl. und konnten daher wohl auch schlecht gereinigt werden. Durch ihre Unlöslichkeit in *W.* unterscheiden sie sich von den nach dem Verf. der franz. Patentschrift 335725 erhaltenen Verbb., welche wegen ihrer Wasserlöslichkeit als örtlich wirkende *Pulverantiseptika* ungeeignet sind. Da die Verbb. nicht flüchtig sind, wie andere *Pulverantiseptika*,

z. B. Jodoform, und ihre Lsgg. sich leicht auf Textilfasern aufbringen lassen, so eignen sie sich auch gut für die Herst. von *Verbandstoffen*. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der *Kondensationsprodukte* aus *o*-Chlorphenol, *p*-Jodphenol, 4,5-Dibromguajacol, 1,6-Dibrom-2-naphthol und 2,4,6-Tribromphenol.

Kl. 12q. Nr. 200065 vom 21/7. 1907. [6/7. 1908].

A. Michaelis, Rostock, *Verfahren zur Darstellung von p-Dimethylaminophenylarsinsäure*. Die bereits von A. MICHAELIS u. V. BRUDER (LIEBIGS Ann. 320. 295) durch Oxydation von *p*-Dimethylanilinarsenoxyd, $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ \diagdown \\ AsO \end{matrix}$, mit Quecksilberoxyd bei Ggw. von W., aber nur in sehr schlechter Ausbeute dargestellte *p*-Dimethylaminophenylarsinsäure, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, läßt sich nun in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man das *p*-Dimethylanilinarsenoxyd (alle Oxydationsmittel in saurer Lsg. färben das *p*-Dimethylanilinarsenoxyd sofort blau oder rot) in alkal. Lsg. mit *Wasserstoffsuperoxyd* behandelt. — Die mit verd. Essigsäure ausgefällte u. daraus umkristallisierte Arsinsäure bildet lange, schmale Blättchen, schm. beim Erhitzen nicht und zers. sich bei höherer Temp. Die frühere Angabe (s. oben), daß die S. sublimierbar sei, hat sich als Irrtum erwiesen. Die S. ist wl. in k. W. und A., leichter l. in h. A. und h. verd. Essigsäure, sowie in Mineralsäure. Leicht löst sie sich in wss. Alkalien. Sie und ihr Natriumsalz, $(CH_3)_2NC_6H_4AsO \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ ONa \end{matrix} + 5H_2O$ (aus einer Lsg. der S. in W. und der erforderlichen Menge Soda glänzende Blättchen), sollen wie die *p*-Aminophenylarsinsäure und deren Natriumsalz (*Atoxyl*) zu medizinischen Zwecken Anwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 200253 vom 9/7. 1907. [9/7. 1908].

H. C. Buer, Köln-Marienburg, *Verfahren zur Gewinnung von Lecithin aus den Samen der Lupinen und anderer Hülsenfrüchte*. Das Verf. zur Herst. bitterstofffreien *Lecithins* aus *Hülsenfrüchten*, besonders *Lupinen*, beruht auf der Beobachtung, daß bei der Extraktion der rohen Hülsenfrüchte mit *Alkohol* zuerst die Bitterstoffe vom A. gel. werden, u. besteht im wesentlichen darin, daß man den durch Kochen mit 96%ig. A. aus den getrockneten Samen gewonnenen, zur Sirupdicke eingedampften Auszug mit einem aus 45 Volumentteilen A., 40–45 Volumentteilen W. und 10 Volumentteilen Ä., bezw. Bzn., Bzl. oder PAe. bestehenden Gemisch bis zur vollständigen Auflösung durchschüttelt u. das nach längerem Stehen aus der Lsg. abgeschiedene Lecithin von den in der Lsg. verbleibenden Bitterstoffen u. Fettbestandteilen abtrennt. — Die Ausbeute an Lecithin beträgt: bei geschälten Lupinen etwa 1–1½%, bei *Erbsen*, *Bohnen* etc. durchschnittlich 1% des verwendeten Rohmaterials.

Kl. 17g. Nr. 200053 vom 6/5. 1904. [9/7. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz.

Patentanm. vom 27/6. 1903 gewährt worden.)

Raoul Pierre Pictet, Wilmersdorf b. Berlin, *Vorrichtung zum Trennen des Stickstoffs vom Sauerstoff in atmosphärischer Luft oder in anderen Gasgemischen*. Die Vorrichtung bezweckt die Trennung von Stickstoff und Sauerstoff, z. B. aus Luft, durch kontinuierliche fraktionierte Dest. des verflüssigten Gemisches mittels der bei der Verflüssigung des komprimierten Gemisches frei werdenden Wärme; das wesentliche der Vorrichtung ist ein *Dephlegmator*, welcher aus übereinander angeordneten Sieben besteht, mittels dessen eine vollständige *Trennung von Stickstoff u. Sauerstoff*, wenn er mit einem Schneckenverdampfer, der an sich bereits bekannt ist (Pat. 162323, vgl. C. 1905. II. 864) verbunden ist, erreicht wird. Durch den Schneckenverdampfer, dessen Windungen von dem zu verdampfenden

Gemisch durchflossen wird, werden gesonderte Ströme von Stickstoff und Sauerstoff mit wechselndem Gehalte gewonnen, welche sich durch Rektifikation leichter als ein gleichförmiges Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff trennen lassen.

Kl. 18b. Nr. 199710 vom 30/5. 1906. [24/6. 1908].

Albert Jacobsen, Hamburg, *Verfahren zur Verbesserung von Legierungen, die aus Eisen und Nickel oder Eisen und Mangan oder Eisen, Wolfram und Chrom im Verhältnis ihrer Atomgewichte bestehen, durch Zusatz von Vanadium*. Ein äußerst dichter Stahl von großer Festigkeit und hoher Elastizitätsgrenze, der keine Neigung zur Ribbildung hat, wird nun dadurch erhalten, daß man den genannten Eisenlegierungen bis zu 3% Vanadiumcarbid zufügt, um neben dem bekannten Vanadiumzusatz einen gewissen Kohlenstoffgehalt in die Legierungen hineinzubringen. Das Vanadiumcarbid verbindet sich mit den übrigen Bestandteilen derselben zu Perlitkrystallen.

Kl. 21b. Nr. 200435 vom 16/5. 1907. [11/7. 1908].

Bruno Glatzel, Berlin, *Verfahren zur Verbindung der Elektroden von Thermo-
elementen*. Um bei Thermo-
elementen, die zum Nachweis oder zur Messung sehr schwacher Wechselströme dienen, die Verbindungsstelle der Elektroden mit möglichst wenig Masse herzustellen, wird nun eine beide Metalle verbindende Zwischenschicht auf elektrolytischem oder chemischem Wege erzeugt. Um den inneren Widerstand des Thermo-
elementes möglichst niedrig zu machen, wird die Verb. zweckmäßig durch Niederschlagen eines besser als die Elektroden leitenden Metalles, z. B. Silber, hergestellt. Will man einen bestimmten Übergangswiderstand schaffen, dann wird die Verb. durch Niederschlagen eines gleich oder schlechter als die Elektroden leitenden Materials, z. B. Eisen, hergestellt.

Kl. 21f. Nr. 199961 vom 20/1. 1906. [24/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192290 vom 27/7. 1905; vgl. C. 1908. I. 80.)

Hans Kuzel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Erhöhung des Leitungswiderstandes von Metallen, insbesondere von Glühkörpern aus schwererschmelzbaren Metallen für elektrische Glühlampen*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin ausgestaltet, daß an Stelle von oder neben Bor, Silicium u. Kohlenstoff, bezw. deren Verb. die Elemente Arsen oder Antimon oder ein Gemenge beider, bezw. solche Verb. derselben verwendet werden, die durch Hitze unter Abspaltung von Arsen und Antimon zerlegt werden. Die Einverleibung von Arsen und Antimon hat neben der Erhöhung des Leitungswiderstandes noch eine Erhöhung des F. der Metalle zur Folge, was für die Erzeugung von Glühkörpern von Wichtigkeit ist.

Kl. 21f. Nr. 199962 vom 29/3. 1907. [24/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. C. 1908. I. 1007.)

Hans Kuzel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von besonders feinen Glühfäden aus Wolfram*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin ausgebildet, daß man an Stelle der Kolloide des Hauptpat. Oxynitride des Wolframs enthaltende Kolloide anwendet, welche man z. B. durch Reduktion von Wolframtrioxyd mit Cyankalium erhält; aus diesen werden nach dem Verf. des Hauptpat. zuerst plastische Massen, dann kolloide Fäden geformt und hierauf diese durch Erhitzen auf Weißglut in neutraler oder reduzierender Atmosphäre oder im Vakuum in kristallinisches Wolfram übergeführt.

Kl. 21f. Nr. 200300 vom 6/8. 1905. [4/7. 1908].

Wolfram-Lampen Aktien-Gesellschaft, Augsburg, *Glühfäden für elektrische Glühlampen und Verfahren zur Herstellung*. Die nach dem Verfahren des franz.

Pat. 347 661 aus Wolframmetall hergestellten Glühfäden sind infolge der praktischen Unschmelzbarkeit dieses Metalls nicht zum Sintern zu bringen und daher mürbe und zerbrechlich; um dies zu vermeiden, wird nun bei Herst. solcher Glühfäden dem Wolfram ein im Vergleich zu diesem leicht schmelzbares Metall, wie Chrom, Vanadin, Niob, Tantal, Osmium, Ruthenium, Zirkonium u. Thorium, zugesetzt. Das Verf. wird nun wie folgt ausgeführt: Die aus dem Gemenge von höchst feinverteiltem Wolframmetall, einem der vorgenannten Metalle u. einem organ. Bindemittel wie Chlorzinkcellulose oder Eisessigkolloidum in üblicher Weise hergestellten Fäden werden nach event Denitrierung verkohlt u. hierauf auf chemischem Wege, z. B. durch Glühen in Wasserdampf oder Wasserstoffgas (nach Art der Wassergaserzeugung), entkohlt. Um den so erhaltenen Faden noch weiter zum Sintern zu bringen und dadurch dessen Elastizität etc. zu erhöhen, wird er nun mit Hilfe des elektrischen Stromes einige Sekunden der höchsten Temperatur ausgesetzt, die der Faden noch erleiden kann, ohne sich zu sehr zu deformieren. Anstatt dem Wolframmetall die betreffenden Metallpulver selbst zuzusetzen, kann man selbstverständlich auch ihre Oxyde oder sonstigen Verb., insoweit dieselben von Kohle reduziert werden, zersetzen.

Kl. 22a. Nr. 200 054 vom 24/2. 1907. [7/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 196 924 vom 20/10. 1906; vgl. C. 1908. I. 1506.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer Baumwollfarbstoffe*. Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpatents hat sich ergeben, daß die dort benutzten Naphtholdisulfosäuren sich durch diejenigen der Konstitution: $\text{OH} : \text{SO}_3\text{H} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 6, 1 : 4 : 7, 1 : 4 : 8, 1 : 5 : 7, 2 : 3 : 6, 2 : 3 : 7$ und $2 : 5 : 7$ ersetzen lassen, und daß die so erhaltenen Farbstoffe ebenfalls ähnliche Azofarbstoffe des Handels durch die Reinheit der Nuance weit übertreffen. Die hier verwendeten Naphtholdisulfosäuren, welche teilweise zu den billigsten Ausgangsmaterialien der Farbstofftechnik gehören, waren bisher als Komponenten für *p*-Diaminfarbstoffe kaum von Bedeutung, um so überraschender ist auch hier der Effekt, welcher durch das eigenartige Zusammenwirken derselben mit der $2 : 5 : 7$ -Arylaminonaphtholsulfosäure erzielt wird.

Kl. 22a. Nr. 200 115 vom 23/4. 1907. [7/7. 1908].

(Zus.-Pat. zum Zus.-Pat. 199 175 vom 11/4. 1907; vgl. S. 214.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen*. Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpat. wurde gefunden, daß man statt der diazotierten Schwefligsäureester des 1,8-Aminonaphthols oder der 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren auch die acetylierten Diazoverbindungen der genannten Körper verwenden kann, wobei man den Acetylrest entweder nach erfolgter Kuppelung mit den Mittelkomponenten aus den Zwischenprodd. oder erst nach weiterer Kuppelung mit den Endkomponenten aus den fertigen Disazofarbstoffen abspaltet.

Kl. 22a. Nr. 200 263 vom 22/5. 1906. [9/7. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffs*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Diazoverbindung des praktisch bisher noch nicht angewendeten 2-Nitro-4-chloranilins beim Kombinieren mit β -Naphthol einen leuchtend orangefarbenen Farbstoff liefert, welcher infolge seiner Wasserunlöslichkeit, seiner ganz hervorragenden Lichtechtheit, der guten Ölechtheit und Lackierfähigkeit und der sehr guten Kalkechtheit der mannigfachsten vorteilhaftesten Anwendungen in der Lackfarbenaufbereitung fähig ist. Man kann den Farbstoff erzeugen, indem man die

Diazoverb. das 2-Nitro-4-chloranilins mit einer Lösung von β -Naphtholnatrium kombiniert, die zweckmäßig mit Türkischrotöl, Ölsäure, Seife und ähnlich wirkenden Mitteln versetzt worden ist. Zur Herst. von *Pigmentfarben* mittels dieses Farbstoffs kann entweder schon die Kupplung bei Ggw. eines der bekannten Substrate der Lackfabrikation (Tonerdehydrat, Schwerspat etc.) vorgenommen, oder es kann der fertig gebildete Farbstoff nachträglich mit Substraten vermischt (angeteigt oder trocken vermahlen) werden.

Kl. 22b. Nr. 199713 vom 7/3. 1907. [23/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192201 vom 23/3. 1906; vgl. C. 1908. I. 571.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthracenderivaten. Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun auch derart ausführen, daß man an Stelle der *Acetylverbindungen sekundärer α -Aminoanthrachinonderivate deren Sulfosäuren* mit Hilfe von alkal. wirkenden Mitteln kondensiert. So erhält man aus *1-Acetylmethylaminoanthrachinon-5-sulfosäure* (erhältlich durch Acetylieren von *1,5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure* mit Essigsäureanhydrid) durch Kochen mit Natronlauge, bis sich keine unveränderte Acetylverb. mehr nachweisen läßt, eine sich beim Erkalten in gelben Flocken abscheidende *Pyridonsulfosäure*, welche sich in W. gelb, in konz. Schwefelsäure gelb löst; Zusatz von Borsäure bewirkt keinen wesentlichen Farbumschlag. Ungebeizte Wolle wird in gelben Tönen angefärbt. Ganz analog verläuft die Rk. bei Anwendung anderer Sulfosäuren von sekundären Aminoanthrachinonen. So erhält man z. B. aus *1-Acetylmethylaminoanthrachinon-4-sulfosäure* ein *Pyridon*, das Wolle gelb anfärbt, aus *1-Acetylmethylamino-4-methylaminoanthrachinon-5-sulfosäure* einen Farbstoff, der ungebeizte Wolle schön blautichig rot anfärbt.

Kl. 22b. Nr. 199943 vom 15/6. 1907. [4/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 29/9. 1906; vgl. C 1907. II. 2009.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe. Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpat. und der beiden Zusatzpat. 198909 und 199944 (vgl. S. 214 u. nachstehend) hat sich ergeben, daß man an Stelle der dort genannten monoorthosubstituierten Benzaldehyde auch folgende durch die Halogene oder die Sulfogruppe diorthosubstituierten *Benzaldehyde* verwenden kann: *2,6-Dichlorbenzaldehyd*, *3-Nitro-2,6-dichlorbenzaldehyd*, *3-Sulfo-2,6-dichlorbenzaldehyd*, *2,3,6-Trichlorbenzaldehyd*, *2,4,6-Trichlorbenzaldehyd*, *2-Sulfo-6-chlorbenzaldehyd*, *2,6-Disulfobenzaldehyd*, *2,4-Disulfo-6-chlorbenzaldehyd*, *2,4,6-Trichlor-3-oxymethylbenzaldehyd*, *2,4,6-Tribrom-3-oxymethylbenzaldehyd*, *Tetrabromdihydro-m-oxymethylbenzaldehyd* des DRP. 68583 (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. R. 636), *2,4,5,6-Tetrachlor-3-oxymethylbenzaldehyd*, *Aldehydotrichlorchinondichlorid*. — Die damit erzielten Farbstoffe weisen noch gewisse Vorteile gegenüber denen der Vorpatente auf; so ist die Lichtechtheit eine bessere, und die bei den o-Chlorbenzaldehydfarbstoffen für manche Zwecke nicht genügende Alkali- und Walkechtheit steigert sich bei den o,o-Dichlorbenzaldehydderivaten zu einer sehr guten. Daß die zweite besetzte Orthostellung eine wichtige Rolle spielt, zeigt auch das Verhalten der Farbstoffe gegen Wolle in saurem Bad. Während nämlich o-Chlorbenzaldehydfarbstoffe die Wolle in saurem Bad nur ganz schwach anfärben, geben die o,o-Dichlorbenzaldehydderivate schon in saurem Bad intensive Färbungen. Die Nuance der chromierten Färbung ist beeinflußt durch die Natur des zweiten Orthosubstituenten insofern, als die o-Sulfogruppe wie bei den mono-o-substituierten Farbstoffen den Ton nach dem roten Teil des Spektrums verschiebt. Das zweite ortho-Halogen verändert die Nuance nur noch wenig nach grün hin.

Die Darst. der Aldehyde erfolgt nach bekannten Methoden aus KW-stoffen, Sulfokohlenwasserstoffen, o-o-dihalogenierten Aldehyden, m-Oxybenzaldehyden. Von noch nicht bekannten Aldehyden wurden folgende dargestellt:

2,6-Dichlorbenzaldehyd, aus 2,6-Dichlortoluol; farblose Nadeln aus Lg., F. 70—71°. — 3-Nitro-2,6-dichlorbenzaldehyd, durch Nitrieren des 2,6-Dichlorbenzaldehyds, farblose Blättchen aus Bzl., F. 76—77°. — 3-Sulfo-2,6-dichlorbenzaldehyd, durch Sulfonieren des 2,6-Dichlorbenzaldehyds, läßt sich aus der Lsg. des Natriumsalzes mit Kochsalz in kleinen farblosen Krystallnadeln aussalzen u. gibt mit Phenylhydrazin eine schwefelgelbe, swl. *Hydrazonverb.* — 2,3,6-Trichlorbenzaldehyd, aus 3-Amino-2,6-dichlorbenzaldehyd; farblose Nadeln aus Lg., F. 86—87°. — 2,4,6-Trichlorbenzaldehyd, aus 4-Amino-2,6-dichlorbenzaldehyd (Pat. 105 103, vgl. C. 1900. I. 239), farblose Nadeln aus Lg., F. 58—59°. — 2-Sulfo-6-chlorbenzaldehyd, entweder aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd, durch Behandlung mit 1 Mol. Natriumsulfid unter Druck oder durch Oxydation des 2-Sulfo-6-chlortoluols mit Braunstein und Schwefelsäure; läßt sich aus der Natriumsalzlsg. mit Kochsalz in Form eines fein krystallinischen Nd. aussalzen u. gibt eine braungelbe, swl. *Hydrazonverb.* — 2,6-Disulfobenzaldehyd aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd, durch Erhitzen mit 2 Mol. Natriumsulfid unter Druck; läßt sich nicht aussalzen und gibt eine ll., hellgelbe *Hydrazonverb.* — 2,4-Disulfo-6-chlorbenzaldehyd, durch Oxydation des 2,4-Disulfo-6-chlortoluols mit Braunstein u. Schwefelsäure; läßt sich nicht aussalzen und gibt eine ll. gelbe *Hydrazonverb.*

Kl. 22b. Nr. 199944 vom 28/5. 1907. [4/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 29/9. 1906; vgl. vorstehend.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe. Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpat. und des Zus.-Zat. 198 909 hat sich ergeben, daß die zur Oxydation der bei jenem Verf. entstehenden Leukokörper benutzte Nitrosylschwefelsäure ersetzt werden kann durch Salpetersäure oder aromatische Nitrokörper, wie z. B. Nitrokohlenwasserstoffe und deren Sulfosäuren oder Nitrophenole. Die Verwendung dieser Oxydationsmittel hat in manchen Fällen den Vorteil, daß auch bei Anwesenheit des Oxydationsmittels von Anfang an Kondensation und Farbstoffbildung glatt verlaufen, was bei der Nitrosylschwefelsäure wegen ihrer Einw. auf die Oxycarbonsäuren nicht möglich ist. — Die Patentschrift beschreibt die Darst. der schon im Hauptpat. beschriebenen Farbstoffe aus 2,4-Disulfobenzaldehyd und Salicylsäure, aus 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd und o-Kresotinsäure und aus o-Sulfobenzaldehyd und o-Kresotinsäure mittels der vorgenannten Oxydationsmittel.

Kl. 22b. Nr. 200014 vom 12/6. 1907. [8/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194253 vom 13/11. 1906; vgl. C. 1908. I. 1013.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, welche einerseits den Anthrachinonkern, andererseits den Benzanthronkern durch den Imidrest verbunden enthalten, werden in Analogie zum Verf. des Hauptpat. nun auch erhalten, wenn man nach jenem Verf. Aminobenzanthron mit Halogenanthrachinonen, bezw. Halogenbenzanthrone mit Aminoanthrachinonen kondensiert. Die Patentschrift beschreibt die Darst. bezw. Eigenschaften der Farbstoffe aus β -Chlorbenzanthron (erhalten aus β -Chloranthrachinon u. Glycerin durch Einw. von Schwefelsäure u. einem Reduktionsmittel) + α -Aminoanthrachinon; aus Chlorbenzanthron (franz. Pat. 349 531) + α -Aminoanthrachinon; aus Aminobenzanthron (erhalten durch Reduktion des Nitrobenzanthrons des franz. Pat. 349 531) + α -Chlor-

anthrachinon; aus α -Chlorbenzanthron + β -Aminoanthrachinon u. aus 1,5-Dichloranthrachinon + Aminsobenzanthron.

Kl. 22c. Nr. 199846 vom 4/6. 1907. [29/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192529 vom 20/11. 1906; vgl. C. 1908. I. 573.)

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hünningen i. Els., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Gallocyanine mit Ammoniak*. Eine der bekannten Kondensation der Gallocyanine mit den Aminen der Fettreihe sowie mit aromatischen Aminen entsprechende Kondensation desselben mit Ammoniak ist bisher nicht bekannt; es wurde nun gefunden, daß diese Kondensation ausführbar ist, jedoch nur mit denjenigen Gallocyaninen, welche sich von der Gallaminsäure ableiten, und nur in Ggw. eines aromatischen Nitrokohlenwasserstoffs, gemäß den Angaben des Hauptpat. Die so erhaltenen Kondensationsprodukte aus den von der Gallaminsäure abgeleiteten Gallocyaninen und Ammoniak sind in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Färbung l. Sie enthalten wahrscheinlich eine NH_2 -Gruppe, da sie sich diazotieren lassen u. ihre Diazoderivate sich mit den gebräuchlichen Azokomponenten kuppeln lassen. Sie stellen dunkelbraune Pulver dar, die in W. fast unl. sind, sich in A. etwas lösen mit grünblauer Färbung. Zu ihrer gewerblichen Verwendung ist es vorteilhaft, die neuen Kondensationsprodd. in Leukoderivate überzuführen, deren Chlorhydrate in W. ll. sind u. auf chromierten Fasern lebhaftere, reine, grünblaue Nuancen liefern, wodurch sie sich von den als Ausgangsprod. benutzten Gallocyaninen unterscheiden. Auch lösen sie sich in konz. Schwefelsäure mit rötlichbrauner Färbung, die bei Zusatz von W. kaum verändert wird, während ihre Ausgangsprodd. chromgebeizte Wolle in violettblauen Nuancen färben und sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Färbung lösen, die auf Zusatz von W. rot wird.

Kl. 22c. Nr. 200016 vom 1/3. 1907. [9/7. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung neuer Leukokörper aus Farbstoffen der Gallocyaninreihe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß mau durch Erhitzen von Farbstoffen der Gallocyaninreihe mit Glycerin mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln zu neuen Leukokörpern gelangt, die von den aus den entsprechenden Ausgangsprodd. in üblicher Weise hergestellten Leukoverbb. durchaus verschieden sind und vor letzteren den Vorteil bieten, daß sie im Druck zu erheblich blauerem, bezw. grünerem indigoähnlichen Tönen führen. — Die Leukoverbb. sind ll. Pulver; ihre salzsauren Salze bilden meist braune Legg. Auf Zusatz von Natriumacetat oder Soda scheiden sich die freien Basen der Leukoverbb. aus. Die mit Natriumacetat gefällten Basen sind an der Luft ziemlich beständig und oxydieren sich nur langsam über Grün und Blau zu Violett. Die Legg. der oxydierten Prodd. in verd. Mineralsäuren sind rot, in konz. Schwefelsäure blau. Die Dauer der Rk. variiert sehr mit der Höhe der Temp.; je niedriger diese ist, desto längere Zeit muß erhitzt werden. Das Gleiche ist der Fall bei Zugabe von die Temp. erniedrigenden Verdünnungsmitteln, wie W., A. etc. Die Prodd. können außer als Leukoverbb. auch nach der Oxydation als Farbstoffe Verwendung finden.

Kl. 22c. Nr. 200074 vom 20/4. 1907. [9/7. 1908.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 192971 vom 1/9. 1906; vgl. C. 1908. I. 573.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines neuen Farbstoffs aus Gallocyanin*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Ausführung der dem Verf. des Hauptpatentes zugrunde liegenden Rk. nicht auf die Anwendung von Wasser als Verdünnungsmittel be-

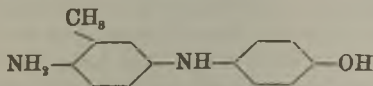
schränkt ist, sondern sich auch in anderen geeigneten Medien, z. B. Alkoholen, wie Amylalkohol u. A., Nitrobenzol etc., vollzieht. Verwendet man niedrig sd. Mittel, wie Methyl- oder Äthylalkohol, so ist es zweckmäßig, unter Druck bei über dem Kp. des verwendeten Mittels liegenden Temperaturen zu arbeiten, um die Reaktionsdauer abzukürzen.

Kl. 22a. Nr. 200075 vom 23/4. 1907. [7/7. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Gallocyaninreihe. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man bei der Kondensation von Farbstoffen der Gallocyaninreihe mit einer bestimmten Klasse von Aminen überhaupt keinen Farbstoff, sondern in glatter Weise Leukoverbindungen erhält. Die Amine, welche diese überraschende Wrkg. ausüben, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie den Glycinrest enthalten, wie z. B. Phenyl-, Naphthyl-, Aminophenyl-, Dialkylaminophenyl-, Oxyphenylglycin etc. Auch die Sulfo- und Carbonsäuren dieser Basen sind mit gleichem Erfolge verwendbar. Diese Beobachtung ist von großer praktischer Bedeutung, da sich auf dem angedeuteten Wege für die Druckerei und Färbereitechnik wichtige Leukoverbb. in denkbar einfachster Weise herstellen lassen. Es genügt z. B., Gallocyanin in wss. Lsg. oder Suspension mit salzsaurem Phenylglycin zu erhitzen, um eine direkt für die Praxis verwendbare Lsg. einer Leukoverb. zu gewinnen. Über den Chemismus der Rk lassen sich zurzeit sichere Angaben noch nicht machen. Die meisten der so erhaltenen Leukoverbb. sind in W. sl., so daß sie nur schwer in fester Form zu isolieren sind; ihre frisch bereiteten Lsgg. sind meist gelbbraun bis braunrot gefärbt; auf Zusatz von Natriumacetat oder Soda fallen die gelb- bis blaugrünen Leukobasen aus, die sich in ersterem Falle nur langsam zu blau, in letzterem schnell zu violett oxydieren.

Kl. 22a. Nr. 199963 vom 15/12. 1901. [2/7. 1908].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., Verfahren zur Darstellung blauer, direkt färbender Schwefelfarbstoffe. Aus *p*-Amino-*p*-oxydiphenylamin sind bereits nach verschiedenen Methoden direkt färbende blaue Schwefelfarbstoffe dargestellt worden, doch haben dieselben einerseits wegen der technisch schwierigen Darst. des Ausgangsmaterials und andererseits wegen ungenügender Affinität zur Baumwollfaser bisher keine Verwendung finden können. Demgegenüber liefert nun das durch gemeinsame Oxydation von *p*-Aminophenol u. *o*-Toluidin u. Reduktion des gebildeten Indophenols leicht erhaltliche *p*-Aminotolyl-*p*-oxyphenylamin der nebenstehenden Konstitution einen weit überlegenen Farbstoff. Die Farbstoffschmelzen verlaufen einheitlicher und die Prodd.



zeigen eine ausgezeichnete Affinität zur Faser. Gegenüber den aus den niederen Homologen gewonnenen Farbstoffen zeigt der neue Farbstoff den Vorzug lebhafterer Nuance, bedeutend überlegener Waschechtkeit und größerer Affinität zur Faser. Durch Abänderungen der Schmelzbedingungen kann man die Nuance des Produkts variieren. Bei höheren Temperaturen erhält man grünlichere u. trübere, bei niederen Tempp. sowie beim Arbeiten in alkoh. Lsg. rötlichere, klarere Nuancen. Im übrigen aber bleiben die Eigenschaften der Farbstoffe im wesentl. die gleichen.

Kl. 22a. Nr. 199979 vom 15/8. 1907. [3/7. 1908].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung,

daß Gemische von *aromatischen Dinitrokörpern*, welche keine Hydroxylgruppe enthalten, bzw. ihre Reduktionsprodd. und *Glycerin* im Verhältnis von 1 zu $\frac{1}{2}$ bis 1 Mol. bei dem Schwefelungsprozeß braune, intensive Farbstoffe liefern, welche ein vorzügliches Egalisierungsvermögen und sehr gute Echtheitseigenschaften besitzen, während die einzelnen Bestandteile des Gemisches keine brauchbaren Farbstoffe ergeben. Das Glycerin dient hierbei nicht als Verdünnungsmittel der Schmelze, wie in früheren Patentschriften wiederholt beschrieben, sondern es nimmt an der Rk. teil. So gibt 4:2:1-Dinitrochlorbenzol einen braunen, chlorfreien Farbstoff. Außer diesen nennt die Patentschrift noch *m-Dinitrotoluol*, *m-Dinitrobenzol*, *Dinitrodiphenylamin* und *Bisdinitrophenylsulfid*:



Dabei können die Mengen von Schwefel und Schwefelnatrium im Verhältnis zu dem Ausgangsmaterial in weiten Grenzen abgeändert werden, ohne wesentlich andere Resultate zu erzielen. Die Schmelze kann auch unter Zusatz von Schwermetallsalzen, wie *Kupfersulfat* und *Chlorzink* ausgeführt werden, die Nuance wird dadurch etwas voller u. blumiger, während die Echtheitseigenschaften im allgemeinen die gleichen bleiben.

Kl. 22e. Nr. 200207 vom 19/11. 1907. [9/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172118 vom 29/7. 1905; vgl. C. 1906. II. 650.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingruppe*. Bei weiterem Studium der für die *Photographie* wichtigen Farbstoffgruppe des Hauptpat. und ersten Zusatzpat. 175 034 (vgl. C. 1906. II. 938) wurde nun gefunden, daß man bei der Darst. der Farbstoffe den Formaldehyd durch die *Trihalogenmethane*: *Chloroform*, *Bromoform* oder *Jodoform* ersetzen kann.

Kl. 42c. Nr. 199202 vom 19/4. 1906. [9/6. 1908].

Henry Latham Doherty, Madison, V. St. A., *Calorimeter*. Dieses Calorimeter dient insbesondere zur schnellen Best. des calorimetrischen Wertes eines brennbaren Gases ohne Ausführung großer rechnerischer Arbeit. Das zu untersuchende Gas wird vollständig in einem Busenbrenner verbrannt, und die ganze Menge der bei der Verbrennung frei gewordenen Wärme durch W. absorbiert, welches beständig durch einen Kessel (Absorptionskammer) fließend erhalten wird. Die Temp. des W. vor dem Eintritt und nach dem Austritt in die, bzw. aus der Absorptionskammer wird gemessen u. das W. nach dem Austritt aus der Absorptionskammer in ein Gefäß geführt, welches das Gas vor seiner Verbrennung enthält; so wird das Gas, Vol. für Vol., vom W. verdrängt. Demgemäß geht durch die Absorptionskammer für jede Kubikeinheit verbrannten Gases dieselbe Kubikeinheit W., so daß zwischen der Menge des verbrannten Gases und der Menge des durch die Absorptionskammer geführten W. ein festes Verhältnis besteht. Wenn der Temperaturunterschied des W. vor und nach dem Durchgang durch die Absorptionskammer festgestellt wird, so wird hierdurch ein Mittel geboten, durch welches die Wärmemenge gemessen wird, die durch das Verbrennen des Gases erzeugt wird, d. h. der Unterschied in der Ablesung an den Thermometern, welche für den Einlaß und u. Auslaß des W. verwendet werden, multipliziert mit dem Koeffizienten der Wärmekapazität einer Kubikeinheit W., gibt den calorimetrischen Wert der Kubikeinheit Gas in Wärmeeinheiten. — Dabei wird die Temperatur des Untersuchungs-gases auf diejenige des Untersuchungsraumes gebracht, indem man das Gas so lange in dem Gefäß läßt, bis es die Temperatur des Raumes angenommen hat. Die Verbrennungsprodd. läßt man aus der Absorptionskammer bei einer Temp. entweichen, die gleich derjenigen des Untersuchungsraumes ist, so daß also die einzige Wärme, welche das durch die Absorptionskammer geführte W. aufnimmt, diejenige ist,

welche der Verbrennung des Gases entspricht. Die Temp. der Abgase wird geregelt, indem man die Menge der Kühlflächen der Absorptionskammer verändert. Wenn demnach das Gas in dem Behälter unter einem beständigen Druck gehalten wird, u. das W. aus der Absorptionskammer in den Behälter mit einer Geschwindigkeit übergeht, welche derjenigen des aus u. zu dem Bunsenbrenner strömenden Gases gleich ist, dann wird hierdurch ein Mittel gewährt, um genau den calorischen Wert des Gases zu bestimmen, ohne Korrekturen für den Unterschied in der Temp. des Gases vor und nach der Verbrennung machen zu müssen. Es ist auch nicht notwendig, Korrekturen hinsichtlich des Unterschieds der Temperatur der zur Verbrennung notwendigen Luft und der Verbrennungsprodd. vorzunehmen.

Unter der Bedingung, daß das W. in den Behälter mit derselben Geschwindigkeit fließt, mit welcher das Gas auströmt, u. daß das Gas zu dem Bunsenbrenner durch einen konstanten Querschnitt und unter konstantem Druck gelangt, durchfließt das W. die Absorptionskammer in einem konstanten Verhältnis, so daß jeder Fehler ausgeschlossen ist, der von der hohen Wärmekapazität der Absorptionskammer herrühren könnte, und zwar wegen ihrer eigenen M. und der M. des in ihr enthaltenen W., vorausgesetzt, daß die Temperatur des W. beim Einfließen konstant bleibt. Wegen des konstruktiven Teils der App. wird auf die Patentschrift verwiesen.

Kl. 421. Nr. 199384 vom 5/4. 1907. [13/6. 1908].

Paul Funke & Co., Berlin, Verfahren zum Probenehmen bei der Bestimmung des Fettgehaltes von Rahm oder besonders fettreicher Milch. Zur Entnahme der Probe und zum Einführen derselben in das Butyrometer dient ein spritzenähnliches Instrument; um nun aber ein Vermischen des zu prüfenden Rahms u. dgl. mit der im Butyrometer befindlichen Schwefelsäure und dadurch bedingte Flockenbildung zu verhindern, ist die Spitze des Probennehmers umgebogen, so daß beim Einführen der Fl. in das Butyrometer der Flüssigkeitsstrahl gegen die Seitenwandung des Butyrometers gelenkt und dadurch ein ruhiges Aufschieben der Probe über S. bewirkt wird.

Kl. 48a Nr. 199309 vom 13/10. 1907. [11/6. 1908].

Franz Fischer, Berlin, Verfahren zum elektrolytischen Färben von Gegenständen mit metallisch leitender Oberfläche unter Benutzung derselben als Anode in einem Bade. Die durch Niederschlagen von Bleisuperoxyd auf Gegenständen mit leitender Oberfläche durch anodische Behandlung derselben in einem Bleibade bewirkten Färbungen lassen sich, da diese Ndd. mit ihrer metallischen Unterlage in keiner Weise verwachsen, leicht abwischen und sind auch auf die braunschwarze Farbe des Bleisuperoxyds beschränkt. Mehrfarbige und festsitzende Färbungen werden nun auf Bleigegegenständen oder auf mit einer Bleischicht versehenen Gegenständen dadurch erzielt, daß sie in einem Elektrolyten, welchen SS. oder l. Salze solcher SS., deren Bleisalze in der Badflüssigkeit wl. oder unl. sind, z. B. *Alkaliphosphate* enthält, anodisch behandelt werden. Je nach Temp., Stromdichte u. Behandlungszeit lassen sich gelbe, grünliche, braune oder rote Oxydschichten erzeugen, indem hierbei durch anodischen Angriff des Stroms die Bleioberfläche in verschiedenen gefärbte Oxydationsstufen des Bleies umgewandelt wird. Durch Erhitzen an der Luft können die Färbungen der Bleioxydschichten auch noch variiert, z. B. gelbbraune in mennigfarbene übergeführt werden; auch kann man sie durch Behandlung mit H_2S in blauschwarze Schichten von Schwefelblei umwandeln. Daß durch die Stärke der Oxydschicht die Färbungen variiert werden können, liegt auf der Hand.