

# Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 3.

22. Juli.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**William Ramsay**, *Die radioaktiven Gase und ihre Beziehung zu den Edelgasen der Atmosphäre.* (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1304—7. — C. 1908. I. 1913.) BLOCH.

**Felix Kaufler**, *Zur Erklärung der Überspannung.* 2. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 13. 633; C. 1907. II. 1473.) Die vom Vf. vertretene Theorie der Überspannung war von E. MÜLLER bekämpft worden (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 681; C. 1907. II. 1722), doch mit Unrecht, da die NERNSTsche Formel nicht für irreversible Vorgänge, wie es eine Gasentladung mit Überspannung ist, anwendbar ist. Durch direkte Widerstandsbest. wird nachgewiesen, daß bei der Wasserstoffentladung an einer Bleikathode in Schwefelsäure sich eine Übergangsschicht von großem Widerstande bildet. Setzt man zur Lsg. etwas Cu-Salz, das die Überspannung aufhebt, so verschwindet auch die Widerstandserhöhung. Die Größe des Übergangswiderstandes und daher auch der zu seiner Überwindung verbrauchte Spannungsabfall ist eine Funktion der Stromstärke. Möglicherweise besteht die Übergangsschicht aus einer Verb. von Wasserstoff mit dem Elektrodenmetall. An einem zusammengerollten Bleiblech, das als Kathode diente und mit einem Thermometer versehen war, konnte eine beträchtliche Temperaturerhöhung nachgewiesen werden, die bei Zusatz von Kupfersalz sofort zurückging. Außerdem konnten an geheizten Pt-Elektroden dieselben Rkk. erhalten werden wie an Elektroden mit Überspannung. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 321—26. 12/6. [21/5.] Zürich. Elektrochem. u. physik.-chem. Lab. des Polytechnikums.) SACKUR.

**Adrien Karl**, *Über die Triboluminescenz von Mineralien.* Die Triboluminescenz scheint eine ziemlich allgemeine Eigenschaft der Mineralien zu sein. Der Vf. hat sie in vielen bisher unbekanntten Fällen entdeckt, indem er das Auge vor der Beobachtung lange Zeit im Dunkeln ausgeruht hat, z. B. bei *Thoriumoxyd*, *Titanensäure*, *Wolframsäure*, *Zirkon*, *Calciumsulfid* etc. Die weitere Unters. ergab, daß Triboluminescenz ebenso wie Phosphorescenz nicht bei reinen Substanzen auftritt, sondern nur bei festen Lsgg., bei einer großen Verdünnung der einen Komponente. Bei der Umwandlung eines manganhaltigen Zinkoxyds in Sulfat oder Nitrat bleibt die Triboluminescenz bestehen. Die Prozentgehalte der optimalen Triboluminescenz sind für die verschiedenen Stoffe verschieden und weichen von den Zusammensetzungen, bei denen die optimale Phosphorescenz auftritt, ab. Die Farbe der Triboluminescenz variiert mit der Natur des gel. Stoffes und des Lösungsmittels. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1104—6. [25/5\*].) SACKUR.

**Th. Bokorny**, *Platinkatalyse und physiologische Katalyse.* Vf. polemisiert gegen die BREDIGSchen Ausführungen (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 485; Biochem. Ztschr. 6. 283; C. 1907. II. 1826) und sucht nachzuweisen, daß kein Grund vorliege, von den Metallen als „anorganischen Fermenten“ zu sprechen;

„da würden eher noch die SS. und Basen in Betracht kommen“. Da die Fermente immer von der lebenden Zelle erzeugt werden und höchstwahrscheinlich Protein-stoffe darstellen, welche einen aktiven und inaktiven Zustand haben und unter ähnlichen Bedingungen inaktiviert werden wie das lebende Plasma selbst, so ist auch für die anorgan. SS. und Basen der Ausdruck „Ferment“ nicht gerechtfertigt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 193—97. 17/6.) PROSKAUER.

Oscar Loew, *Zur Lehre von der chemischen Energie in der lebenden Zelle.* (Zur Abwehr.) Dieser Artikel richtet sich (wie das vorstehende Referat) gegen die Arbeit BREDIGS (l. c.). Besonders verteidigt Vf. seine „kinetische“ Hypothese über die *Fermente*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 198—200. 17/6.) PROSKAUER.

## Anorganische Chemie.

Ignaz Bloch und Fritz Höhn, *Über Wasserstoffpersulfid.* I. Mitteilung. *Geschichte und rohes Wasserstoffpersulfid.* Zum Teil mitbearbeitet von Herbert Santmann. Die Vff. geben eine ausführliche Übersicht über die Literatur dieses Körpers, die in fast allen Hand- und Lehrbüchern unvollständig oder falsch angeführt ist. Bei Berücksichtigung der gesamten Literatur tritt eine wesentliche Verschiebung gegen die gebräuchliche Auffassung über das Wasserstoffpersulfid ein. Es zeigt sich, daß für die auf verschiedenem Wege erhaltenen und auf verschiedene Weise charakterisierten Wasserstoffpersulfide die Formeln  $H_2S_2$ ,  $H_2S_3$ ,  $H_2S_4$ ,  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$ ,  $H_2S_7$  u.  $H_2S_8$  aufgestellt wurden, ohne daß je eine diesen Formeln entsprechende Verb. rein erhalten worden war.  $H_2S_2$  und  $H_2S_3$  sind widerrufen worden, die Existenz eines  $H_2S_2$  ist durch SABATIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 1346. 1585; Bull. Soc. Chim. Paris [2] 44. 169) in sichtbare Nähe gerückt. Am besten charakterisiert erscheinen die Derivate der Verb.  $H_2S_6$  u.  $H_2S_8$ , die von verschiedenen Forschern erhalten und analysiert wurden.

Die Vff. arbeiteten zunächst eine Methode aus, um ein gleichmäßig zusammengesetztes rohes Prod. zu erhalten. Sie erhitzten zur *Darst. von Natriumpolysulfid* 500 g technisches rohes  $Na_2S \cdot 9H_2O$  mit einem Überschuß von vorgereinigten Schwefelblumen (250 g) 3 Stdn. lang im Wasserbade unter langsamem Durchleiten von H, nahmen die dunkelrotbraune Schmelze mit etwa 400 ccm W. auf u. erhielten nach dem Filtrieren eine Lsg., deren Inhalt die Zus. zwischen  $Na_2S_4$  und  $Na_2S_6$  hatte, näher an  $Na_2S_4$ . In gleicher Weise stellten sie Lsgg. der Zus.  $Na_2S_2$ ,  $Na_2S_3$ ,  $Na_2S_4$  und  $Na_2S_5$  dar (bei der *Darst. von  $Na_2S_6$*  ist Zusatz von ein wenig A. nötig). Aus diesen Lsgg. gewannen sie *rohes Wasserstoffpersulfid* so, daß sie die auf 1 l aufgefüllte wss. Polysulfidlsg. unter H-Druck in dünnem Strahl in überschüssige HCl (1 Tl. Eis und 1 Tl. HCl, D. 1,19) einlaufen ließen, die S. hierbei auch von außen kühlten, die Temp. der Mischung unter unausgesetztem Rühren auf  $-10$  bis etwa  $0^\circ$  hielten, das sich absetzende Öl von der S. trennten und mit gekörntem  $CaCl_2$  trockneten, über welches einige Zeit trockene HCl geleitet war (wesentlich ist das Andunsten aller Gefäße und Geräte mit HCl-Gas, um die Alkalität des Glases zu neutralisieren). Das so erhaltene Prod. war sehr gleichmäßig zusammengesetzt u. verhältnismäßig S-rein. Das zeigt die Analyse und das niedere auf nur geringe Beimengungen an S hinweisende spez. Gewicht (vgl. Tabelle im Original).

Das rohe Wasserstoffpersulfid aus Natriumpolysulfid ist gelb, olivenölähnlich, von der Konsistenz der konz.  $H_2SO_4$ , erinnert im Geruch an Chlorschwefel und Campher, zers. sich allmählich beim Stehen in  $H_2S$  u. S, der sich bisweilen schön kristallisiert abscheidet; beim Erkalten wird es blasser, es erstarrt auch bei  $-75^\circ$  nicht vollständig; es nimmt rhombischen S bei gewöhnlicher Temp. auf, beim Er-

wärmen rasch unter Dunkelfärbung und  $H_2S$  Entw.; beim Abkühlen krystallisiert der S wieder aus. Es verbrennt, mit einer Bunsenflamme entzündet, mit fahlblauer Flamme zu  $SO_2$  u.  $H_2S$  u. scheint sich in W. unter  $H_2S$ -Entw. u. Zers. etwas zu lösen. Verd. Säuren, besonders HCl scheinen konservierend zu wirken, Alkalien zers. es momentan unter  $H_2S$ -Entw. u. Polysulfidbildung. Es ist, frisch dargestellt, in Bzl. klar l., ein in Bzl. nicht vollständig lösliches ist stark schwefelhaltig; nach längerem Stehen geht es jedoch nicht mehr vollständig in Lsg. Toluol, Xylol u. Chlf. verhalten sich dem Bzl. ähnlich,  $CS_2$  mischt sich mit ihm in allen Verhältnissen. Alkohole wirken mehr oder minder rasch, Äthyläther u. Essigester langsam, Aceton etwas rascher zersetzend. In Ggw. von Kondensationsmitteln verbinden sich Aldehyde und Ketone mit ihm zu stark geschwefelten Verb. Beim Erhitzen zers. es sich in  $H_2S$  und S, worauf seine Analyse beruht. Eine abgewogene Menge wird in einer H-Atmosphäre im gelinden H-Strom (10—20 Blasen in der Minute) durch sehr vorsichtiges und allmähliches Erwärmen zers., die Zersetzungsprod. durch ein zweites, schwach erhitztes Probierrohr u. ein  $CaCl_2$ -Rohr in einen Kaliapp. geleitet. War die Entw. von  $H_2S$  nach ruhigem, gleichmäßigem Erhitzen schwach geworden, so wurde der Rückstand dreimal bis unterhalb des Ableitungsrohres destilliert; dann wurde im lebhafteren H-Strom erkalten gelassen, der H durch  $CO_2$ -freie Luft verdrängt u. der Kaliapp. gewogen. Aus dessen Gewichtszunahme ergab sich der entwickelte  $H_2S$ . Für schnellere und mehrere gleichzeitige Best. wurde ein mit frisch geglühtem  $Na_2SO_4$  gefülltes Rohr eingeschaltet, das an seinen beiden Enden schwach erhitzt wurde.

Die mit dieser Analysenmethode festgestellten  $H_2S$ -Gehalte u. die spezifischen Gewichte zeigen (Tabelle vgl. im Original), daß, wenn der S-Gehalt des Polysulfids ( $Na_2S_2$ ,  $Na_2S_3$ ,  $Na_2S_4$ ,  $Na_2S_6$ ) steigt, der  $H_2S$ -Gehalt des entstehenden Wasserstoffpersulfids fällt, und daß fast diesem Fallen an  $H_2S$  proportional das spez. Gewicht des Wasserstoffpersulfids steigt (von 1,625 auf 1,697). Damit war die Behauptung von REBS (LIEBIGS Ann. 246. 356), daß sich aus den verschiedenen Polysulfiden ein u. dasselbe Wasserstoffpersulfid, nämlich  $H_2S_6$ , bilde, widerlegt u. wahrscheinlich gemacht, daß das Wasserstoffpersulfid, wie man es durch Einlaufenlassen von Polysulfidlg. in überschüssige Säure ohne Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln erhält, keine einheitliche Verb. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1961—71. 13/6. [27/5. 11/5.]\*.)

BLOCH.

Ignaz Bloch und Fritz Höhn, *Über Wasserstoffpersulfid. II. Mitteilung. Über Hydrotrisulfid.* Zum Teil mitbearbeitet von Herbert Santmann. Die Vf. haben das nach dem vorsteh. Ref. gewonnene rohe Wasserstoffpersulfid im hohen Vakuum dest. Sie erhielten so — Einzelheiten siehe Original — ein Destillat, welches ganz genaue Werte gab für ein *Hydrotrisulfid*,  $H_2S_3$ , sowohl bei der  $H_2S$ -Best. (ausgeführt wie bei dem rohen Wasserstoffpersulfid), als auch bei der Verbrennung mit Bleichromat (dabei zeigte sich, daß der aus Bomben entnommene *Sauerstoff* geringe Mengen *Wasserstoff* enthielt, in 4 l 1,8 mg), wie auch bei der *Best. des Schwefels* nach CARIUS, welche die Vf. mit *fester Salpetersäure* ausführten, da bei flüss.  $HNO_3$  durch die nitrosen Gase Zers. des Wasserstoffpersulfids herbeigeführt wird (sie empfehlen die Anwendung von fester  $HNO_3$  auch bei empfindlichen organischen Substanzen), als endlich bei der Best. des Molekulargewichts durch die Gefrierpunkterniedrigung von Bzl. im BECKMANNschen App. Das Hydrotrisulfid ist eine hellgelbe, bei tiefer Temp. oder in einzelnen Tropfen farblose Fl., etwas leichter flüssig als Olivenöl, und hat  $D_{16}^{15}$  1,496. Der Geruch ist unangenehm scharf, erinnert an Chlorschwefel und, besonders in der Kälte, an Campher. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute stark. Es erstarrt bei  $-52$  bis  $-54^\circ$  zu wavelitähnlichen, weißen Krystallen u. schmilzt bei  $-52$  bis  $-53^\circ$  wieder zu einer farblosen Fl. Bei längerem Stehen zers. es sich in  $H_2S$  u. S u. scheidet endlich rhombischen S aus.



Am Licht erfolgt die Zers. bedeutend rascher. Beim Erwärmen färbt es sich dunkler, wird zäher und beginnt bei ca. 90° lebhaft  $H_2S$  zu entwickeln. Beim Erkalten wird die Fl. wieder weniger zähe und heller gelb. Es ist viel leichter entzündlich als das rohe Persulfid und brennt mit fahlblauer Flamme. Beim Übersichten oder Schütteln mit dest. W. oder mit verd. Salzsäure färbt es sich sofort weiß, langsamer mit konz. HCl. Durch Alkalien erfolgt noch heftigere Zers. als beim rohen Persulfid. Konz. Schwefelsäure reagiert beim Übersichten oder Durchschütteln nur langsam; nach einigem Stehen tritt ziemlich kräftiger Schwefeldioxydgeruch auf. Beim Eingießen in A. zers. es sich rapid. In salzsäurehaltigem A. ist es etwas löslich unter Abscheidung von weißem Schwefel. Amylalkohol bewirkt explosionsartige Zers. Mit Äther, Benzol u.  $CS_2$  ist es in jedem Verhältnis mischbar, und diese Lsgg. sind relativ beständig. Es löst viel Schwefel; letzterer fällt bei Zusatz von Benzol wieder aus. Beim Auftropfen auf pulveriges, trockenes Silberoxyd oder beim Eintragen von Silberoxyd in  $H_2S_3$  erfolgt sofort explosionsartige Entzündung; nach vollständigem Abbrennen bleibt grauschwarzes, bisweilen schön *krystallisiertes Silbersulfid* zurück.

Seinem chemischen Charakter nach scheint  $H_2S_3$  eine reduzierende u. schwefelnde, aber auch oxydierende Wrkg. ausüben zu können, was wohl einerseits seiner relativen Beständigkeit als  $H_4S_6$ , andererseits seinem Zerfall in  $H_2S + S_2$  zuzuschreiben ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 1971—75, 13/6. [27/5, 11/5.\*]) BLOCH.

Ignaz Bloch und Fritz Höhn, *Über Wasserstoffpersulfid*. III. Mitteilung. *Über Hydrodisulfid*. Zum Teil mitbearbeitet von Ludwig Weiß. Bei der Verbesserung der Destillationsmethode (Näheres darüber s. im Original) erhielten die Vff. neben dem Hydrotrisulfid  $H_2S_3$  (vgl. die beiden vorhergehenden Ref.), noch eine zweite, bei tiefer Temp. farblose, ähnlich wie  $H_2S_3$ , aber stärker, momentaner und aggressiver riechende Fl. von viel größerer Flüchtigkeit als  $H_2S_3$ , und von viel größerer Empfindlichkeit gegen die Alkalität des Glases, des Papiers, gegen Staub etc. Die Dichte dieses Körpers betrug 1,376; der neue Körper dest. unter Atmosphärendruck zum Teil unzers., die Hauptmenge ging bei 74—75° über. Der Körper war mit Äther-Kohlensäure-Mischung nicht zum Erstarren zu bringen. Zur Analyse konnte die S- und H-, sowie die Molekulargewichtsbest. wie bei Hydrotrisulfid ausgeführt werden; zur Best. des  $H_2S$ -Gehaltes war wegen der großen Flüchtigkeit die Einschaltung eines  $\frac{3}{4}$  m langen Verbrennungsrohres notwendig, das an zwei Stellen nicht zu stark erhitzt wurde, und in dessen letztem Teil sich eine 10 cm lange Schicht von  $Na_2SO_4$  befand. Die erhaltenen Zahlen zeigten, daß der Körper *Hydrodisulfid*,  $H_2S_2$ , das Schwefelanalogen des Wasserstoffperoxyds, war.

Reines Hydrotrisulfid geht beim Erhitzen im Vakuum zu etwa  $\frac{1}{3}$  in Hydrodisulfid über. Die Temp. der Dämpfe betrug im Maximum 54°. Ca.  $\frac{1}{3}$  dest. unzers.,  $\frac{1}{3}$  zerfällt in  $H_2S + 2S$ .

Hydrodisulfid ist eine wasserhelle, gelbliche Fl., etwa von der Konsistenz des W. Die Dämpfe reizen Augen u. Schleimhäute sehr stark. Es ist im allgemeinen reaktionsfähiger als  $H_2S_3$ , entspricht aber in seinem chemischen Verhalten letzterem durchaus. Es ist noch leichter entzündlich. Mit dest. W. zers. es sich ziemlich rasch, mit Alkalien stürmisch. Gegen verd. und konz. Salzsäure verhält es sich wie das Trisulfid. Konz. Schwefelsäure bewirkt beim Schütteln ziemlich rasche Zers. unter Abscheidung von weißem, amorphem S u. Entw. von  $SO_2$ . Beim Eingießen in Alkohol erfolgt rapide Zers. Mit  $CS_2$ , Bzl. und Ä. ist es in jedem Verhältnis unzers. mischbar. Die Lsgg. sind farblos. Verd. äth. Lsgg. bleiben bei Zusatz von Alkohol klar, konz. zers. sich mit Alkohol rasch. Mit Silberoxyd reagiert

die Verb. wie das Trisulfid. Es löst in der Kälte viel S, der bei Zusatz von Bzl. wieder ausfällt.

Später verwendeten die Vf. für die Dest. den App. Fig. 3, welcher gestattet,

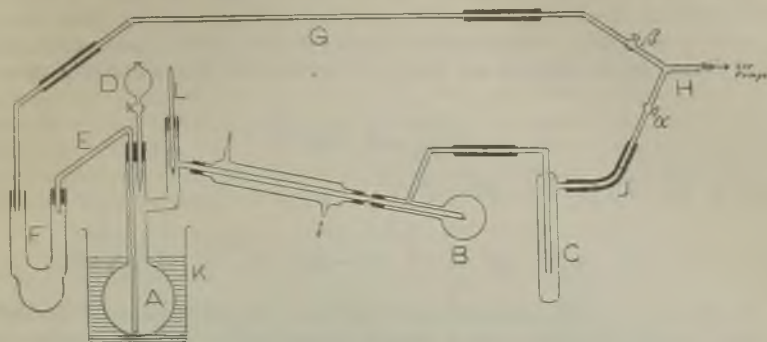


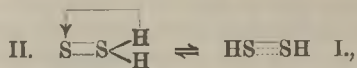
Fig. 3.

eine große Anzahl kleiner Portionen an rohem Wasserstoffpersulfid im gleichen App. zu dest. und dabei ohne Aufhebung des Vakuums den halbf. Rückstand aus dem Kolben zu entfernen. — Die Handhabung des App. gestaltet sich in folgender Weise. Nachdem man durch die ganze Apparatur ca. 10 Min. HCl-Gas geleitet hat, erhitzt man das Glycerinbad *K*, in welchem sich der Kolben *A* befindet, auf 110—125° und evakuiert ( $\alpha$  offen,  $\beta$  geschlossen) mit der Wasserluftpumpe auf ca. 20 mm. Dann läßt man bei derselben Hahnstellung aus *D* langsam 15 ccm Rohpersulfid einlaufen. Etwa 30 Sek. nach Beginn des Einlaufens erfolgt lebhaftes Aufschäumen u. Dest. in die Vorlage *B* in regelmäßiger Tropfenfolge. Die Temp. der Dämpfe, abgelesen am Thermometer *L*, steigt dabei bis über 60° an. Bald läßt das Schäumen und die Dest. wieder nach; dann schließt man Hahn  $\alpha$  und öffnet Hahn  $\beta$ . Nun wirkt die Pumpe durch Rohr *G*, Gefäß *F* und Rohr *E* und saugt fast den ganzen Destillationsrückstand in das U-Rohr *F* über. Ist dieses geschehen, so öffnet man wieder Hahn  $\alpha$ , schließt  $\beta$ , läßt wieder 15 ccm Persulfid einlaufen usw. Auf diese Weise geht die Dest. glatt und ohne Unterbrechung vor sich. Am Rohr *G* läßt sich mittels eines T-Stückes noch ein Sicherheitsventil zur Vermeidung des verfrühten Übersaugens anbringen. Das Destillat in Vorlage *B* ist fast reines  $H_2S_2$ , es kann durch kurzes Wegsaugen von etwas  $H_2S$  und  $H_2S_2$  und durch Ausfrieren u. Abgießen vollständig rein erhalten werden. Das Destillat in *C* ist  $H_2S_2$ , das nach einmaliger Dest. unter Atmosphärendruck analysenrein ist. — Die Vf. empfehlen, den App. für Vakuumdestillationen allgemeiner anzuwenden, besonders dann, wenn große Substanzmengen eines Körpers nicht gut ohne Zers. zu dest. sind, und wenn es günstig erscheint, die Zersetzungsprodd. während der Dest. aus dem Kolben zu entfernen. Sie erhielten mit diesem App. ohne besondere Belästigung durch Gerüche etc. schon bei Drucken von 20—30 mm gute und konstante Ausbeuten, nämlich aus 100 ccm rohem Wasserstoffpersulfid 30—33 ccm  $H_2S_2$  und 10—15 ccm  $H_2S_2$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1975—80. 13/6. [27/5. 11/5.]\* München. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule u. Berlin N.-Wissensch.-chem. Lab.)

BLOCH.

Ignaz Bloch, Über Wasserstoffpersulfid. IV. Mitteilung. Zur Konstitution von Hydrodisulfid und von Hydrotrisulfid und zur Chemie der Schwefelverbindungen.

Außer den für  $H_2S_2$  u.  $H_2S_3$  angenommenen Formeln  $S:H-SH$  u.  $S \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{H-SH}$  (nach GEUTHER, LIEBIGS Ann. 224. 201),  $HS-SH$ , bezw.  $HS:SH$  u.  $H_2S:S$  nach der Analogie mit  $H_2O_2$ , sowie  $HS-S-SH$ ,  $H_2S:S:S$ , scheint dem Vf. die Formel  $HS(S)-SH$  für  $H_2S_3$  möglich zu sein, für welche der leichte Übergang von  $H_2S_3$  in  $H_2S_2$  beim Erhitzen ein Argument bildet. Der Vf. diskutiert die Frage, ob den beiden Körpern unter den gewöhnlichen Verhältnissen überhaupt eine feste Formel zugeschrieben werden kann. Beide Formeln für  $H_2S_3$  I. u. II. dürfen als tautomere gelten:



ebenso die Formeln für  $H_2S_3$  III., IV., V.:



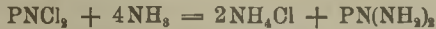
Es scheint ihm nicht ausgeschlossen, daß unter den gewöhnlichen Verhältnissen sich diese verschieden formulierten Körper nebeneinander oder ineinander übergehend vorfinden, daß aber unter anderen Verhältnissen diese Gleichgewichte sich nach der einen oder anderen Seite hin verschieben, so z. B. bei tiefer Temp., wo beide Körper beständig u. farblos sind, etwa zu den Kettenformeln  $HS-SH$ ,  $HS-S-SH$ , bei hoher Temperatur, wo sich die Körper dunkler färben, nach der anderen Seite hin. Die Tatsache, daß den neuen Verbb. die Formeln  $H_2S_2$ , resp.  $H_2S_3$  zukommen, ist eine Bestätigung der Voraussagung MENDELEJEWS (Grundlagen der Chemie S. 896—897), daß sich die Wasserstoffpolysulfide  $H_2S_n$  aus dem Schwefelwasserstoff ableiten durch Ersatz von H durch den ihm äquivalenten Rest SH, gerade wie aus  $CH_4$  die Homologen desselben,  $C_nH_{2n+2}$ , entstehen, und daß diese Verbb.  $H_2S_n$  als die Homologen von  $H_2S$  erscheinen. Es unterscheidet sich in dieser Reihe das folgende Glied vom vorhergehenden um die Differenz S (entsprechend der Differenz  $CH_2$  bei den Grenz-KW-stoffen). Das Hydrotrisulfid ist nicht der letzte Körper dieser Reihe  $H_2S_n$ . Da physikalisch in  $H_2S_3$  gel. Schwefel auf Zusatz von Bzl. aus der Lsg. wieder ausfällt (vgl. S. 220), frisch bereitetes rohes Wasserstoffpersulfid in Bzl. jedoch klar l. ist, so ist in ihm der Schwefel größtenteils nicht physikalisch gelöst, sondern chemisch gebunden, und die Entstehung der Verbb.  $H_2S_2$  u.  $H_2S_3$  ist zum größten Teil auf einen Abbau höherer Wasserstoffpersulfide bei der Dest. zurückzuführen.

Nicht nur die S—H-Verbb. zeigen die konstante Differenz S in ihrer Zus., sondern auch eine ganze Anzahl anderer S-Verbb., von denen der Vf. einen Teil in einer Tabelle zusammenstellt. Er zieht daraus den Schluß, daß nun diese Differenz S mit Vorteil zu einer systematischen Einteilung der Schwefelverbb. herangezogen werden kann. Weiter legt er den Gedanken nahe, eine große Anzahl anorganischer u. organischer Schwefelverbb. auf ihren Charakter als Derivate von  $H_2S$ ,  $H_2S_2$ ,  $H_2S_3$  etc. zu prüfen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1980—85. 13/6. [27/5. 11/5.\*].) BLOCH.

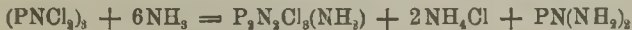
Besson und Rosset, *Einwirkung von Ammoniak auf Chlorphosphorstickstoff*. Nach STOKES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 437; C. 95. I. 821) bildet sich bei der Einwirkung von wss.  $NH_3$  auf eine äth. Lsg. von Chlorphosphorstickstoff eine kristallinische, in W. l. Verb. von der Zus.  $P_2N_6Cl_4(NH_3)_2$ . Vf. haben die Einwirkung von  $NH_3$  bei Abwesenheit von W. studiert und folgendes gefunden. Läßt man fl.  $NH_3$  unter Kühlung mit fester  $CO_2$  wochenlang auf den pulverisierten Chlorphosphorstickstoff einwirken, so erhält man eine Lsg. von  $NH_4Cl$  in fl.  $NH_3$



und einen weißen, in W. sl. Körper von der Zus.  $\text{PN}_2\text{H}_4$ , der durch Austausch der Chloratome gegen Aminogruppen im Sinne der Gleichung:



entstanden sein dürfte. Durch tagelanges Erhitzen im Vakuum auf  $220^\circ$  verliert die Verb. etwas  $\text{NH}_3$  und kommt dann in ihrer Zus. dem Phospham von GERHARDT,  $\text{PN}_2\text{H}$ , sehr nahe. Leitet man trockenes  $\text{NH}_3$ -Gas in eine Lsg. von Chlorphosphorstickstoff in  $\text{CCl}_4$  ein, so bildet sich ein weißer Nd., der beim Erschöpfen mit  $\text{CCl}_4$  an diesen eine Verb. von der Zus.  $\text{P}_2\text{N}_2\text{Cl}_3\text{H}_2 = \text{P}_2\text{N}_2\text{Cl}_3(\text{NH}_2)$ , feine, prismatische Nadeln aus  $\text{CCl}_4$ , unl. in Ä.,  $\text{CS}_2$ , wl. in sd.  $\text{CCl}_4$ , langsam l. in W. unter Zers., zerfällt beim Erhitzen vor dem Schmelzen, abgibt. Der durch  $\text{CCl}_4$  erschöpfte Körper scheint aus einem Gemisch von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{PN}(\text{NH}_2)_2$  zu bestehen, so daß die Rk. im Sinne folgender Gleichung:



verlaufen sein dürfte. Der in  $\text{CCl}_4$  l. Körper, der sich vorzugsweise bei niedriger Temp. in Ggw. einer begrenzten  $\text{NH}_3$ -Menge bildet, ist demnach als Zwischenprod. aufzufassen, während die in  $\text{CCl}_4$  unl. Substanz, welche in Ggw. von überschüssigem  $\text{NH}_3$  entsteht, das Endprod. der Rk. vorstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1149—51. [1/6.\*])

DÜSTERBEHN.

E. A. Klobbie u. H. L. Visser, *Über die Gegenwart von Kaliumperchlorat in Kaliumchlorat*. Auf elektrolytischem Wege dargestelltes Kaliumchlorat enthält häufig Kaliumperchlorat,  $\text{KClO}_4$ . Dies Salz kann, wenn das Kaliumchlorat zur Herst. von Feuerwerkskörpern dienen soll, Selbstentzündung verursachen, und bei Anwendung von Kaliumchlorat für pharmazeutische Zwecke sind schädliche Wrkgg. etwa beigemengten Perchlorats gleichfalls nicht ausgeschlossen. Um festzustellen, ob  $\text{KClO}_4$  in Kaliumchlorat enthalten ist, verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man eine Lsg. des zu untersuchenden Salzes auf einem Objektglas mit einer Spur  $\text{KMnO}_4$  rot färbt und langsam eindampft; bei Ggw. von  $\text{KClO}_4$  zeigen sich deutlich Mischkristalle dieses Salzes mit  $\text{KMnO}_4$ . (Pharmaceutisch Weekblad 45. 718—20. 13/6. Nijmegen.)

HENLE.

F. Wirth, *Umwandlungskonzentrationen I*. 1. Allgemeiner Teil. *Umwandlung von Lanthanoxalat in Sulfat durch Schwefelsäure*. Vf. gibt zunächst eine allgemeine Theorie nach dem GIBBSschen Phasengesetz für das System ( $\text{R}^{\text{II}}$  ein zweiwertiges Metall):  $\text{R}^{\text{II}}(\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{R}^{\text{II}}\text{SO}_4 + (\text{COOH})_2$ . Man kann zwei typische Fälle unterscheiden, je nachdem Oxalsäure als Bodenkörper oder nur in der Lsg. vorhanden ist.

Das System ohne Oxalsäure als Bodenkörper hat an einem beliebigen Punkte 2 Komponenten (Sulfat, bezw. Oxalat u.  $\text{SO}_2$ , bezw.  $\text{C}_2\text{O}_3$ ), 2 Phasen (1 feste, 1 fl.), 3 Freiheiten (Temp., Konzentration von  $\text{SO}_2$  u. von  $\text{C}_2\text{O}_3$ ), bei der Umwandlung von Oxalat in Sulfat 3 Komponenten (Sulfat, Oxalat,  $\text{SO}_2$ , bezw.  $\text{C}_2\text{O}_3$ ), drei Phasen (2 feste, 1 fl.), 2 Freiheiten (Temp. und  $\text{SO}_2$ -Konzentration, wenn die  $\text{C}_2\text{O}_3$ -Konzentration nicht festgelegt wird). Die Umwandlung läßt sich nur von einer Seite erreichen, indem man zu Oxalat Schwefelsäure von verschiedener Konzentration fügt. Isotherm betrachtet, sind mehrere auf einer Kurve liegende Umwandlungspunkte (je nach der Stärke der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) vorhanden. Die Kurve hat zwei Grenzwerte; bei dem einen (schwer direkt zu bestimmen) wird Oxalat gerade eben in Sulfat umgewandelt (Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des Oxalats in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der Umwandlungskurve); der andere ist der Umwandlungspunkt von Oxalat in Sulfat bei Ggw. von fester Oxalsäure.

Das System mit Oxalsäure als Bodenkörper hat in einem beliebigen Punkte 3 Komponenten (Oxalat, bezw. Sulfat,  $\text{SO}_3$  und  $\text{C}_2\text{O}_3$ ), 3 Phasen (3 feste, 1 fl.), 2 Freiheiten (Temp.,  $\text{SO}_3$ -Konzentration; zu einer  $\text{SO}_3$ -Konzentration gehört nur eine einzige  $\text{C}_2\text{O}_3$ -Konzentration), beim Umwandlungspunkt 3 Komponenten (Sulfat, bezw. Oxalat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), 4 Phasen (3 feste, 1 fl.), 1 Freiheit (Temp.). Im Umwandlungspunkt schneiden sich die Umwandlungskurve, die Löslichkeitskurve von Oxalat in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Ggw. von fester Oxalsäure, sowie die von Sulfat in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Ggw. von Oxalsäure. Oxalsäure wird immer dann als Bodenkörper auftreten, wenn das Oxalat so ll. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist, daß die Löslichkeitskurve von Oxalsäure in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vor der Umwandlung überschritten wird. Der Umwandlungspunkt kann von beiden Seiten erreicht werden.

*Löslichkeit von Oxalsäure bei 25° in Wasser auf 1000 g Fl. 1,134 g-Mol. (10,23%, D. 1,047), n. Schwefelsäure 0,892 (D. 1,064), 4,85-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,432 (D. 1,157), 8,9-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,263 (D. 1,28).* Die Löslichkeitsisotherme nimmt anfangs stark ab, verflacht sich aber bei höheren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen.

Zur Best. der Umwandlung von *Lanthanoxalat* ( $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; stark doppelbrechende, quadratische Krystalle), in *Lanthansulfat* (Enneahydrat; doppelbrechende, prismatische Nadelchen), durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 25° vervollständigte Vf. die bereits von HAUSER und WIRTH (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 389) gegebenen Löslichkeitsbestimmungen. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Tabellen und Diagramme des Original verwiesen werden. Umwandlung bei Ggw. fester Oxalsäure bei 25°: g-Mol. auf 1000 g Fl.  $\text{C}_2\text{O}_3$  0,31,  $\text{SO}_3$  2,47,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0,0111 (D. 1,23); Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des Oxalats in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der Umwandlungskurve (interpoliert):  $\text{C}_2\text{O}_3$  0,082,  $\text{SO}_3$  1,9,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0,0264.

Da Lanthansulfat in der Glühhitze nur schwer  $\text{SO}_3$  abgibt, empfiehlt sich zur Darst. des Oxyds, das Sulfat durch Zusatz von fester Oxalsäure zur Lsg. erst in Oxalat überzuführen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 213—27. 25/5. [27/3.] Charlottenburg. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**Richard Amberg**, *Notiz zur Darstellung von Elektrolyteisen.* Dem Vf. ist die Darst. von größeren Mengen von Elektrolyteisen sowohl aus Sulfat, wie aus Chloridlsg. gelungen. Das Bad wurde dauernd gerührt, die Anode von der übrigen Lsg. durch ein Diaphragma getrennt. Es ist leicht, auf diese Weise ein Eisen von 99,9% zu erhalten. Die weitere Reinigung gelingt z. B. durch nochmaliges Auflösen des Elektrolyteisens als Anode und wiederholte Fällung an der Kathode. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 326—28. 12/6. [22/5.] Bodio [Tessin].) SACKUR.

**B. Saklatwalla**, *Eisen und Phosphor, die Konstitution ihrer Verbindungen.* Vf. schmolz in Magnesiatiegeln reines Fe und P zu einer Legierung mit 24,5% P zusammen, legierte diese mit verschiedenen Mengen Fe und nahm von den so erhaltenen Proben (je 50 g) mittels LE CHATELIERschen Pyrometers u. photographischer Registriervorrichtung (nach KURNAKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 841; Ztschr. f. anorg. Ch. 24. 184; C. 1904. II. 1017; 1905. I. 134) Abkühlungskurven auf. Nach dem daraus abgeleiteten Schmelzdiagramm u. mkr. Unters. bilden Fe u. P die Verb.  $\text{Fe}_3\text{P}$  (F. etwas über 1100°) u.  $\text{Fe}_2\text{P}$ , ferner feste Lsgg. von 0—1,7% P und von ca. 20,5% P bis  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Eutektikum (feste Lsg. 1,7% P +  $\text{Fe}_3\text{P}$ ) etwas oberhalb 1000° mit ca. 10,2% P (die eutektische Linie sinkt von 8—6,7% P allmählich bis auf 886°; nach Vf. ist dies der Existenz eines bestimmten anderen Phosphids oder einer Umwandlung im festen Zustand zuzuschreiben). Eutektikum ( $\text{Fe}_3\text{P}$  +  $\text{Fe}_2\text{P}$ ) bei 960° mit ca. 16,2% P. Nach der mkr. Unters. der Legierung mit 24,5% P bildet  $\text{Fe}_2\text{P}$  noch ein Eutektikum, wahrscheinlich mit dem nächst höheren Phosphid.



*Eisen*, durch Reduktion von Oxyd erhalten, enthielt nicht unbeträchtliche (10% und mehr) Mengen Oxyd. Dagegen ließ sich nach dem patentierten Verf. von MERCK bei einer Stromdichte von 3—4 Ampère pro Quadratdezimeter aus einer gesättigten Lsg. von reinem FeCl<sub>2</sub> bei 75° unter ständigem Rühren vollständig metallisches, kompaktes Eisen herstellen (Elektroden technisch reines Fe; Kathode mit dünner Siegellackschicht durch Eintauchen in verd. alkoh. Lsg. von Siegellack überzogen); der H<sub>2</sub> wurde durch Erhitzen im Vakuum auf ca. 800° entfernt. Zum Schmelzen des reinen Fe (F. 1510°) im Vakuum bewährte sich ein mit Tantaldraht (0,5 mm) bewickelter elektrischer Widerstandsofen aus Magnesia, der in einen gewöhnlichen mit W. gekühlten Vakuumexsiccator gestellt war. Für die P-Legierungen wurde schließlich, da Eisenphosphid und P im Vakuum sublimieren, ein Kohle-widerstandsofen (Graphittiegel, mit Kryptol umgeben; Strom für 1600° ca. 64 Volt und 100 Ampère) benutzt, der sich in einem mit Kieselgur und N<sub>2</sub> angefüllten Eisenblechbehälter befand. — Aluminothermisch aus Eisenphosphat hergestelltes *Phosphid* enthielt beträchtliche Mengen Al. — Das Schutzrohr (8—10 mm Durchmesser) des Thermoelements bestand aus einem (inneren) Quarzrohr und einem (äußeren) Magnesiarohr; der Zwischenraum zwischen beiden war mit Fe-Pulver ausgefüllt, um die Wärmeleitung zu verbessern, die P-Dämpfe von dem Thermo-element fernzuhalten und das Zusammenschmelzen der Magnesia mit dem Quarz zu verhindern.

Die Härte der Legierungen (Härte von Fe ca. 3,5) blieb von 1,4—10,2% P konstant 5—5,5, stieg dann, um von 9,93—15,2% P konstant 6 zu bleiben, stieg weiter zum Maximum 6,5 bei 16,10% P, um dann zu fallen. (Metallurgie 5. 331 bis 336. 8/6. Charlottenburg.) GROSCHUFF.

*Jules Jacobsen, Einwirkung von Silbernitrat auf Chlorgoldsäure und Darstellung von Knallgold.* Versetzt man eine Lsg. von Chlorgoldsäure mit AgNO<sub>3</sub>, so erhält man einen hellbraunen Nd. von der Zus. Au(OH)<sub>3</sub>·4AgCl, der bei der Behandlung mit NH<sub>3</sub> an dieses das AgCl abgibt und in einen gelben, flockigen Nd. von *Knallgold*, Au(OH)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> oder (AuN·2H<sub>2</sub>O) + H<sub>2</sub>O, übergeht. Dieses *Auriamin* explodiert in trockenem Zustande heftig in der Richtung von oben nach unten bei der Berührung mit einer Messerspitze. In feuchtem Zustande ist der Körper beständiger. Wird dieses *Auriamin* mit Kalilauge gekocht, so entweicht nur die Hälfte des N als NH<sub>3</sub>, und es hinterbleibt ein schwarzbraunes *Diauriamin* von der Zus. (OH)<sub>2</sub>Au·NH·Au(OH)<sub>2</sub>, welches noch heftiger explodiert als das *Auriamin*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1213—14. [9/6.\*]) DÜSTERBEHN.

*Emil Bose, Über die Gleichgewichte zwischen Metallen und Metallsalzlösungen.* Der Vf. hat früher mit Hilfe eines Zirkulationsapp. nachgewiesen, daß sich Silber und Gold mit ihren konz. Salzlsgg. zu Argentio-, bezw. Aurolgg. umsetzen (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 477; 14. 85; C. 1907. II. 781; 1908. I. 1033). Auf gleiche Weise wurde nunmehr gefunden, daß auch *Platin* sich mit h. Lsgg. von Platinsalzen zu einem Gleichgewicht umsetzt nach dem Schema Pt + Pt<sup>+++</sup> = 2Pt<sup>++</sup>. Allerdings gelang die Abscheidung von metallischem Pt in den kälteren Teilen des App. erst nach einigen Wochen. Da Silber mit geschmolzenen Silbersalzen nicht merklich reagiert, so scheint das W. bei der Einstellung des Gleichgewichts Anteil zu nehmen. DENHAM hat kürzlich gefunden (Journ. Chem. Soc. London 93. 434. 838; C. 1908. I. 2136), daß auch die Metalle Blei, Cadmium, Thallium und Wismut ähnliche Rkk. mit den Ionen ihrer gewöhnlichen Wertigkeitsstufe eingehen können. Die Fähigkeit, minderwertige Ionen zu bilden, ist also über alle Gruppen des periodischen Systems verteilt. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 314—16. 5/6. [22/5.] Danzig-Langfuhr. Physik.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

E. H. Archibald, W. G. Wilcox u. B. G. Buckley, *Über die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids*. Vff. haben die Löslichkeit von Kaliumplatinchlorid in W., in Gemischen von W. und verschiedenen Alkoholen und in Lsgg. von KCl und NaCl genau bestimmt. Bei der Darst. des Salzes wurde besonders für vollkommene Entfremung von Iridium und die Abwesenheit jeder Spur HNO<sub>3</sub> Sorge getragen. In Lsgg., die über 30% A. enthalten, kann der Gehalt an K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> nicht durch Eindampfen der Lsg. ermittelt werden, weil das Chloroplatinat reduziert wird. Es wurde deshalb die folgende *colorimetrische Methode* angewandt:

Als Vergleichslsg. wurde eine Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in reinem W. dargestellt, die 7 g des Salzes im Liter enthält. Die zu prüfende Lsg. wurde in ein 100 ccm-Nesslerrohr gebracht und bis zur Marke destilliert. In einem zweiten Rohr wurde dann aus der Vergleichslsg. eine Lsg. von gleicher Farbstärke hergestellt. Das Volumen der zur Erzeugung der Färbung notwendigen Vergleichslsg. multipliziert mit der Menge K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in der Volumeneinheit gibt die Menge Salz in der zu prüfenden Lsg. Es ist darauf zu achten, daß die Versuchsbedingungen bei beiden Lsgg. immer die gleichen sind, besonders müssen die Lsgg. immer die gleichen Mengen A. oder KCl enthalten. Mit Hilfe dieser Methode konnten 0,0005 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 100 ccm W. oder 1 Tl. Salz in 200000 Tln. W. nachgewiesen werden. Sie kann für jedes das Anion PtCl<sub>6</sub> enthaltende Salz verwendet werden, sofern die Farbe des Kations nicht störend wirkt.

Tabelle I. enthält die Mengen K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, die in 100 g Wasser l. sind. Alle Gewichte sind auf das Vakuum reduziert, die D. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> wurde zu 3,54 angenommen.

Tabelle I.

<i>t</i>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> g	<i>t</i>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> g	<i>t</i>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> g
2°	0,4812	35°	1,132	68°	2,913
16°	0,6718	48°	1,745	78°	3,589
25°	0,8641	59°	2,396	92°	4,484

Die von den Vff. ermittelten Werte für die Löslichkeit von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in W. sind besonders bei den tieferen Temp. beträchtlich niedriger, als von früheren Autoren angegeben worden ist. Dies ist wahrscheinlich auf die Ggw. von Ir und HNO<sub>3</sub> in dem von den früheren Autoren benutzten Salze zurückzuführen.

Die Löslichkeit von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in Methyl- und in Äthylalkohol verschiedener Konzentrationen bei 20° ergibt sich aus der folgenden Tabelle II.:

Stärke des Alkohols %	Methylalkohol 100 g Lsg. enthalten K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> g	Äthylalkohol 100 g Lsg. enthalten K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> g	Stärke des Alkohols %	Methylalkohol 100 g Lsg. enthalten K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> g	Äthylalkohol 100 g Lsg. enthalten K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> g
0,00	0,7742	0,7742	50,0	0,0625	0,0491
5,00	0,535	0,491	60,0	0,0325	0,0265
10,00	0,412	0,372	70,0	0,0182	0,0128
20,00	0,2642	0,218	80,0	0,0124	0,0085
30,00	0,1831	0,134	90,0	0,0038	0,0025
40,00	0,1165	0,076	100,0	0,0027	0,0009

100 g einer Lsg. in 8,2%ig. wss. Isobutylalkohol enthalten bei 20° 0,625 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, eine entsprechende Lsg. in gesättigtem, wss. Isobutylalkohol 0,318 g. Die Löslichkeit des Salzes in Alkohol-Wassergemischen nimmt demnach gleichmäßig mit steigendem Alkoholgehalte ab. K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ist bedeutend leichter l. in Methyl-

als in Äthylalkohol. Daraus ergibt sich, daß bei Anwendung von Äthylalkohol eine vollständigere Fällung erzielt wird, als bei Anwendung von Methylalkohol. Zu beachten ist auch der große Unterschied der Löslichkeit in 90%ig. u. in absol. Äthylalkohol. 100 cem absol. Äthylalkohol lösen bei 20° 0,0007 g des Salzes.

Die Löslichkeit von  $K_2PtCl_6$  in *Kaliumchloridlsgg.* verringert sich mit steigender KCl-Konzentration, bis eine Konzentration von 1 Grammolekül pro Liter erreicht ist. 100 g einer  $K_2PtCl_6$ -Lsg. in KCl-Lsg. der genannten Konzentration enthalten bei 20° 0,0046 g  $K_2PtCl_6$ . Eine weitere Steigerung der KCl-Konzentration hat praktisch keinen Einfluß auf die Löslichkeit von  $K_2PtCl_6$ .

Die Löslichkeit des Chloroplatinats in *Natriumchloridlsgg.* steigt schnell, bis eine NaCl-Konzentration von 0,05 Grammolekülen pro Liter erreicht ist. 100 g einer solchen Lsg. enthalten 0,758 g  $K_2PtCl_6$  bei 16°. Bei weiterem Ansteigen der NaCl-Konzentration steigt die Löslichkeit des  $K_2PtCl_6$  nur langsam, und zwar nahezu proportional. 100 g Lsg. enthalten bei Ggw. von 2 Grammolekülen NaCl im Liter 0,834 g  $K_2PtCl_6$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 747—60. Mai. Syracuse N. Y. Chem. Lab. of the Univ.)

ALEXANDER.

## Organische Chemie.

J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratationen organischer Verbindungen.* (Vgl. C. 1908. I. 1140.) Am geeignetsten als Katalysator ist gefällte und unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde. Äther wird beim Überleiten über derartig präparierte Tonerde bei etwa 300° glatt in Äthylen und W. zerlegt. Essigsäure liefert bei 350° im Sinne der Gleichung:  $2CH_3COOH = H_2O + CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$  Aceton und Kohlensäure neben geringen Mengen von CO, Äthylen und Phoron, die durch Zers. des Acetons entstehen. Propionsäure bildet in analoger Weise  $CO_2$  und Diäthylketon. Essigester zers. sich bei 350° gemäß der Gleichung:



Oxalester bei 360° im Sinne der Gleichung:



Die Tonerde vermag nicht nur den Verbb. W., sondern auch 1 Mol. Halogenwasserstoff zu entziehen. So erhält man bei 250° aus *Isobutylchlorid* HCl und *Isobutylene*, aus *Propylchlorid* HCl und *Propylene*, aus *Äthylchlorid* bei 350° HCl und *Chloräthylen*. — Tritt die katalytische Wrkg. der Tonerde bereits unterhalb des Kp. der betreffenden Verb. ein, so kann letztere einfach mit der Tonerde gemischt und das Gemisch in einem Kolben direkt erhitzt werden. So liefert *Glycerin* bei gelindem Erhitzen einen regelmäßigen Strom von *Acrolein* und einen Rückstand von Polyglycerinen. *Oxalsäure* zerfällt auf diese Weise glatt in  $CO$ ,  $CO_2$ , und W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1211—13. [9/6.\*])

DÜSTERBEHN.

Martin Onslow Forster, Hans Eduard Fierz und Walter Philip Joshua, *Die Triazogruppe.* Teil III. *Bistriazoderivate des Äthans und des Essigesters.* (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 93. 669; C. 1908. I. 2019.) *1,2-Bistriazoäthan*,  $N_8 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$ , aus Äthylendichlorid und Natriumazid, ist eine farblose Fl.,  $Kp. 53^\circ$ ,  $D. 10 1,178$ , die dem Chlf. ähnlich riecht, u. deren Dampf explosiv ist. Zinnchlorür spaltet  $\frac{2}{3}$  des Stickstoffs unter B. von Äthylendiamin ab; alkoh. Alkali macht keinen Stickstoff frei, sondern spaltet langsam Stickstoffwasserstoffsäure ab. — Verb.  $C_4H_8N_6 = C_2H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot NHC_2H_5$  (?) entsteht bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 1,2-Bistriazoäthan, braune



Tafeln aus Lg., F. 128° (unter lebhafter Gasentw.); verd. Mineralsäuren spalten  $\frac{3}{4}$  des N ab unter B. von Anilin. — *Bistriazoessigester*,  $\text{CH}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , aus Dichloressigester und Natriumazid, farblose Fl., Kp. 70–72°, D.<sup>18</sup><sub>18</sub> 1,222, sehr explosiv; konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ruft explosionsartige N-Entw. hervor; alkoh.  $\text{NH}_3$  spaltet Stickstoffwasserstoffsäure ab, so daß das Amid nicht erhalten werden konnte. (Proceedings Chem. Soc. 24. 102. 29/4.) FRANZ.

James Charles Philip, *Refraktion und Dispersion von Triazoverbindungen*. Für eine Reihe von Triazoverbb., die hauptsächlich von FORSTER und FIERZ (vgl. vorst. Ref.) dargestellt wurden, wurden Refraktion und Dispersion bestimmt, um hieraus die entsprechenden optischen Äquivalente für die  $\text{N}_3$ -Gruppe zu berechnen. Bei 24,9° wurden folgende Werte erhalten:

	D.	$n_D$	Mol.-Refr. $D$	Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$
<i>Triazoessigsäureäthylester</i> . . . . .	1,1191	1,43487	30,07	0,856
<i><math>\alpha</math>-Triazopropionsäureäthylester</i> . . . . .	1,0583	1,42857	34,80	0,977
<i><math>\beta</math>-Triazopropionsäureäthylester</i> . . . . .	1,0798	1,43833	34,79	0,984
<i>Bistriazoessigsäureäthylester</i> . . . . .	1,2204	1,46400	38,42	1,242
<i>Triazöthylalkohol</i> . . . . .	1,1435	1,45778	20,75	0,626
<i>Bistriazöthan</i> . . . . .	1,1699	1,47976	27,18	0,942
<i>Benzylazoimid</i> . . . . .	1,0655	1,53414	38,82	1,701
<i>Triazoameisensäureäthylester</i> . . . . .	1,1082	1,41623	26,05	0,826
<i>Phenylazoimid</i> . . . . .	1,0871	1,5588	35,33	—
<i><math>\alpha</math>-Naphthylazoimid</i> . . . . .	1,1713	1,65501	52,95	—

Aus diesen Zahlen lassen sich nun, abgesehen vom Triazoameisensäureester, Phenylazoimid und  $\alpha$ -Naphthylazoimid gut übereinstimmende Werte für das Inkrement der Refraktion (8,91) u. Dispersion (0,36), veranlaßt durch die  $\text{N}_3$ -Gruppe, berechnen, die fast genau mit den Werten des Bromatoms zusammenfallen. Andererseits sind aber die optischen Konstanten der eben erwähnten, eine Ausnahmestellung einnehmenden Triazoverbb., in denen die  $\text{N}_3$ -Gruppe Doppelbindungen benachbart ist, höher als die der entsprechenden Bromderivate, so daß sich also die  $\text{N}_3$ -Gruppe optisch wie ein ungesättigter Komplex verhält. Die höheren Werte liegen für die aromatischen Derivate zwischen 10,19–10,56, der Wert für den Triazoameisensäureester ist 9,32 für Refraktion und 0,43 für Dispersion. Der Vergleich mit dem Diazoessigester ergibt, daß das Refraktionsäquivalent der  $\text{N}_3$ -Gruppe (8,43) nur wenig kleiner ist, als das der  $\text{N}_2$ -Gruppe, das Dispersionsäquivalent von  $\text{N}_2$ ; aber mehr als doppelt so groß als das von  $\text{N}_2$  ist, woraus zu schließen ist, daß die  $\text{N}_3$ -Gruppe relativ wenig ungesättigt ist, was unter allen vorgeschlagenen Konstitutionsformeln für  $\text{N}_3$  am besten durch die gewöhnliche Formel  $\cdot \text{N} \begin{matrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{matrix}$  zum Ausdruck gebracht wird. (Proceedings Chem. Soc. 24. 114. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 918–25. Mai. London. Royal College of Science.) FRANZ.

James Charles Philip, *Die Dissoziationskonstanten von Triazoessigsäure und  $\alpha$ -Triazopropionsäure* (vergl. vorst. Ref.). Die nach KOHLRAUSCH bestimmte Leitfähigkeit wss. Lsgg. von Triazoessigsäure und  $\alpha$ -Triazopropionsäure vermindert sich zwar ein wenig mit zunehmender Verdünnung, ist aber genügend konstant, um die relative Stärke der beiden SS. erkennen zu lassen. Bei 25° ist für *Triazoessigsäure*  $K. = 0,00090 - 0,00100$ , für  *$\alpha$ -Triazopropionsäure*  $K. = \text{ca. } 0,00086$ . Der Stärke nach steht die Triazoessigsäure zwischen Monobrom- u. Monojodessigsäure.

(Proceedings Chem. Soc. 24. 114—15. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 925 bis 927. Mai. London. Royal College of Science.)

FRANZ.

C. Paal und Leo Van Gember, *Über sekundäre Aminoacetale*. Durch die Mitteilung von RÜGHEIMER und SCHÖN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 7; C. 1908. I. 631) veranlaßt, berichten Vff. über ihre, bis jetzt nur in der Dissertation von VAN GEMBER beschriebenen Verss. zur Darstellung sekundärer Alkylaminoacetale. Erhalten wurden diese sekundären Aminoacetale durch Einw. primärer Alkylamine auf Monochloracetal:



Die Bk. geht jedoch nicht quantitativ vor sich, da neben unverändertem Ausgangsmaterial auch tertiäre Basen entstehen. Die freien Alkylaminoacetale sind in W. mäßig l., unangenehm riechende, basische Öle. — *n*-Propylaminoacetal,  $C_6H_{11}O_2N = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ , durch sechsständiges Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 120—130°, Kp. 185—192°.  $C_6H_{11}O_2N \cdot HCl$ , weiße, hygroscopische Nadeln aus A. + Ä., F. 103—105°.  $C_6H_{11}O_2N \cdot C_2H_5O_4$ , weiße Blättchen aus A. + Ä., F. 175°. Nitrosamin,  $C_6H_{10}O_2N_2$ , gelbes, dickflüssiges Öl. Phenylthioharnstoff,  $C_{14}H_{18}O_2N_2S$ , weiße Nadeln aus verd. A., F. 44—47°, ll. in A., Ä., Eg. und Bzl. — Allylaminoacetal,  $C_6H_{11}O_2N$ , Öl, Kp. 194—197°.  $C_6H_{11}O_2N \cdot HCl$ , farblose Nadeln aus A. + Ä., F. 110—112°, ll. in W. und A.  $C_6H_{11}O_2N \cdot C_2H_5O_4$ , weiße Blättchen aus A. + Ä., F. 175°. Nitrosamin,  $C_6H_{10}O_2N_2$ , dickflüssiges, bräunlichgelbes Öl. Phenylthioharnstoff,  $C_{16}H_{24}O_2N_2S$ , weiße Nadeln aus verd. A., F. 81—82°, ll. in A., Ä. und Bzl. Benzoylderivat,  $C_{18}H_{23}O_2N$ , dickflüssiges, gelbliches Öl, unl. in W. und verd. SS. Phenylharnstoff,  $C_{16}H_{24}O_2N_2$ , gelbe, schwer bewegliche Fl., unl. in W. und verd. SS., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln.

*n*-Butylaminoacetal,  $C_{10}H_{23}O_2N$ , farblose, leicht bewegliche Fl. von widerlichem, an ranzige Butter erinnerndem Geruch, Kp. 207—210°.  $C_{10}H_{23}O_2N \cdot C_2H_5O_4$ , Blättchen aus A. + Ä., bräunen sich bei 184° und schm. bei 190°. Nitrosamin,  $C_{10}H_{22}O_2N_2$ , bräunliches, dickes Öl. Benzoylderivat,  $C_{17}H_{27}O_2N_2$ , gelbliche, sirupöse Fl., unl. in W. und verd. SS. Phenylharnstoff,  $C_{17}H_{25}O_2N_2$ , farblose Nadeln aus verd. A., F. 50—52°. Phenylthioharnstoff,  $C_{17}H_{25}O_2N_2S$ , weiße Nadeln aus verd. A., F. 51 bis 54°. — *l*-Amylaminoacetal,  $C_{11}H_{25}O_2N$ , Öl, Kp. 215—220°.  $C_{11}H_{25}O_2N \cdot HCl$ , farblose Blättchen aus A. + Ä., F. 33°, sl. in W. und A.  $C_{11}H_{25}O_2N \cdot C_2H_5O_4$ , Blättchen aus A. + Ä., F. 204°. Nitrosamin, gelbliches, in W. unl. Öl. Benzoylderivat,  $C_{18}H_{23}O_2N$ , fast farbloses, dickes Öl. Phenylthioharnstoff,  $C_{18}H_{30}O_2N_2S$ , Nadeln aus verd. A., F. 38—42°, ll. in A., Ä., Bzl. (Arch. der Pharm. 246. 306—14. 6/6. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Frances Chick und Norman Thomas Mortimer Wilsmore, *Acetylketen: ein Polymeres des Ketens*. Aus der bei der Selbstkondensation von Keten entstehenden braunen Fl. (WILSMORE, Journ. Chem. Soc. London 91. 1938; C. 1908. I. 348) läßt sich durch Fraktionieren Acetylketen,  $C_4H_2O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH : CO$  oder  $CH_2 : C(OH) \cdot CH : CO$ , F. —7 bis —6°, Kp.<sub>760</sub> 126—127° (unter geringer Zers.), D.<sup>15</sup> 1,0939, Mol.-Refr. 20,075, isolieren. Es löst sich langsam in W. zu einer stark sauren Lsg., die durch FeCl<sub>3</sub> violett gefärbt wird und beim Kochen CO<sub>2</sub> und Aceton liefert; beim Kochen mit Alkalien entstehen Acetate; Anilin erzeugt Acetoacetanilid, F. 84°; mit 2 Mol. Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazonphenylhydracid,  $C_{18}H_{18}ON_4 = CH_3 \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ , farblose Tafeln aus A., F. 152—153°. Zum Unterschied von Keten reagiert die polymere Verb. nicht mit Alkoholen oder Phenolen; hiernach sollte ihr eine vom Keten verschiedene Konstitution zukommen, doch sprechen außer den angeführten Rkk. auch die optischen

Eigenschaften für die Formulierung als Acetylketen und gegen eine vielleicht noch in Betracht zu ziehende Auffassung als Tetramethylenderivat. (Proceedings Chem. Soc. 24. 100. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 93. 946—50. Mai. London. Univ.)

FRANZ.

Andrew Norman Meldrum und William Ernest Stephen Turner, *Die Molekularassoziation von Amidern in verschiedenen Lösungsmitteln*. (Kurzes Referat über einen Teil dieser Arbeit nach Proceedings Chem. Soc.: C. 1907. II. 1400.) Vff. haben die Mol.-Gew. von elf Säureamiden (Benzamid, Salicylamid, Acetanilid, Benzanilid, Acetamid, Monochloracetamid, Dichloracetamid, Trichloracetamid, Trichlormilchsäureamid, Harnstoff, Malonamid) in sechs Lösungsmitteln (Bzl., Ä., Chlf., Aceton, A., W.), soweit die Löslichkeitsverhältnisse dies zuließen, im LUMSDEN-WALKERSchen App. bestimmt, wobei für die Höhe der Flüssigkeitssäule im Siedegefäß eine Temperaturkorrektur angebracht wurde. Nach den erhaltenen Resultaten ist in Bzl. von 8 Amidern vielleicht nur Benzanilid nicht assoziiert, in Ä. von 5 Amidern nur Salicylamid (swl. in Ä.), in Chlf. sind von 9 Amidern nur Salicylamid und Benzanilid nicht assoziiert; dagegen ist in Aceton nur Acetamid assoziiert; in A. zeigen Harnstoff und Malonamid Anzeichen von Assoziation; schließlich sind in W. Acetamid, Monochloracetamid, Harnstoff, Malonamid unassoziiert, Benzamid, Salicylamid, Acetanilid, Dichloracetamid assoziiert, während Trichlormilchsäureamid zweifelhaft ist. Abgesehen vom W., befinden sich diese Resultate in guter Übereinstimmung mit der Theorie von NERNST-THOMSON, nach welcher der kleineren Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels die größere Assoziation der gelösten Substanz entspricht. Daß in W. vier Amide assoziiert sind, die in A. nicht assoziiert sind, steht im Widerspruch zu dieser Theorie; es liegt hier vielleicht ein besonderer Grund zur Assoziation vor, wobei man an die Doppelverbb. von Säureamiden mit Chlorwasserstoff oder Alkalihalogeniden (TITHERLEY, Journ. Chem. Soc. London 79. 413; C. 1901. I. 775) denken könnte. Die Neigung der Amide zur Assoziation kann nicht als Beweis für ihre Natur als Hydroxyilverbb. angesehen werden. Denn während man Benzamid aus chemischen Gründen als  $C_6H_5 \cdot C(OH) : NH$  und Acetamid als  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$  formuliert, besitzt in Chlf. unter analogen Verhältnissen letzteres einen größeren Assoziationskoeffizienten (Mol.-Gew. in Lsg./Mol.-Gew. = 1,27) als Benzamid (1,16), während Benzamid den höheren Koeffizienten haben müßte, falls die Hydroxylgruppe Ursache der Assoziation wäre. (Proceedings Chem. Soc. 24. 98—99. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 93. 876—91. Mai. Univ. of Sheffield. Chem. Departm.)

FRANZ.

Thomas Stewart Patterson und David Paterson Mc Donald, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen*. Teil XII. Weinsäureäthylester in aromatischen Halogenderivaten. (Teil XI: Journ. Chem. Soc. London 93. 355; C. 1908. I. 1679.) Die Konzentration-Rotationskurven des Weinsäureäthylesters in Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol besitzen ähnliche Form; in diesen Solvenzien scheint ein umgekehrtes Verhältnis zwischen Rotation und mol. Lösungsvolumen zu bestehen. Die entsprechende Kurve für  $\alpha$ -Bromnaphthalin steht zwischen denen des Brombenzols und Naphthalins, während die des Bzl. u. Naphthalins sich wesentlich unterscheiden. In ähnlicher Weise wie früher wurde der Einfluß der Temp. auf die Rotation einer verd. Lsg. von Weinsäureäthylester in  $\alpha$ -Bromnaphthalin untersucht: die mit der Verdünnung stark zunehmende Rotation wird durch steigende Temp. wieder vermindert; durch dieses Zusammenwirken entgegengesetzter Einflüsse wird für  $p = 2$  bei  $94^\circ$  ein Maximum erreicht. Für die angewandten Lösungsmittel wurden folgende Daten bestimmt: Chlorbenzol:  $K_{p, 90} 44,8^\circ$ ,  $D. 17,95 1,10974$ ; Brombenzol:  $K_{p, 16} 43^\circ$ ,  $D. 14,5 1,50188$ ; Jodbenzol:  $K_{p, 16} 69^\circ$ ,  $D. 19,5 1,83257$ ;  $\alpha$ -Bromnaphthalin:  $K_{16} 139^\circ$ ,  $D. 18,55 1,49225$ . Wegen der optischen Werte und der



Angaben über das Lösungsvolumen muß auf das Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. 24. 125. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 936—45. Mai. Glasgow. Univ.) FRANZ.

**J. E. Gerock**, *Einige chemische Bemerkungen über die Citroverbindungen des Eisens*. (Vgl. STEVENS, Pharmaceut. Review 25. 299 und nachfolgendes Ref.) Vf. nimmt bei diesen Verb. das Vorhandensein eines metallorganischen Säureradikals an u. beschreibt den Verlauf ihrer Bildungsweise folgendermaßen: Das Ferrojodid nimmt noch ein J auf und verhält sich wie Ferriiodid, beim Hinzufügen von citronensaurem K verbindet sich das K mit dem J zu KJ, während das Fe in die OH-Gruppe eintritt nach folgender Gleichung:



(Pharmaceut. Review 26. 129—31. Mai 1908. [Novbr. 1907.] Straßburg-Neudorf.)

HEIDUSCHKA.

**A. B. Stevens**, *Citroverbindungen des Eisens*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. hält die von GEROCK aufgestellte Theorie für wahrscheinlich, doch ist der für ein Atom Fe erforderliche Betrag von Citrat halb so groß, als er in der GEROCKSchen Formel angegeben ist und durch den Ersatz des H in den 3 Carboxylgruppen durch Fe entsteht demnach  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\cdot(\text{COO})_3\text{Fe}\cdot(\text{COOK})_3$ . (Pharmaceut. Review 26. 131. Mai.)

HEIDUSCHKA.

**A. Ssaposchnikow**, *Zur Frage über den Einfluß der Schwefelsäure bei der Nitrirung, speziell von Cellulose*. Die Ausführungen von KULLGREN (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 3. 146; C. 1908. I. 2024) enthalten, besonders bezüglich der Existenz und Rolle der *Salpetersäurehydrate* in Nitriergemischen, gegenüber den früheren Arbeiten des Vfs. keine neuen Gesichtspunkte. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 3. 201. 1/6. Petersburg.)

HÖHN.

**Marcel Delépine**, *Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Schwefelkohlenstoffs. XII. Thiosulfocarbamate der Metalle*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 302; 1908. II. 42.) Nachzutragen ist folgendes. Die am N nicht substituierten Thiosulfocarbamate lassen sich durch Umsetzung des aus  $\text{CS}_2$  und  $\text{NH}_3$  in alkoh. Lsg. entstehenden Ammoniumsalzes  $\text{NH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{SNH}_4$  darstellen. Die mono- und dialkylierten Alkali- und Erdalkalisalze werden erhalten, indem man die Lsg. aus der äquimolekularen Menge eines primären oder sekundären Amins und  $\text{CS}_2$  mit 1 Mol. Alkali oder  $\frac{1}{2}$  Mol. Erdalkali im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eindunstet. — Die nach WILL (LIEBIGS Ann. 92. 59) aus den *Sulfocarbaminen* und den neutralen Sulfiden entstehenden Dimetallsalze sind nichts anderes als *Iminodithiocarbonate*:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}:\text{S} + \text{SK}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{SK})_2$ . — Die mono- und dialkylierten Alkalisalze können bei der Darst. der *Thiuramdisulfide*, der mono- und dialkylierten *Thiosulfocarbaminsäure-* und *Iminodithiocarbonsäureester* die Aminsalze ersetzen, wobei mindestens die Hälfte an Amin gespart wird.

Alkali- und Erdalkalisalze:  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NH}\cdot\text{CS}_2\cdot\text{Na}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , farblose, an der Luft verwitternde Blättchen, ll. in W. und A., verlieren ihr W. im Trockenschrank ohne merkliche Zers. —  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}\cdot\text{CS}_2\cdot\text{Na}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , farblose, viereckige Blättchen. —  $(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}\cdot\text{CS}_2)_2\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln aus A., all. in W. und A. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CS}_2\cdot\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , farblose, große Krystalle, die nicht ohne tiefgehende Zers. entwässert werden können. —  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2\cdot\text{Na}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , große, klinorhombische Krystalle, häufig in Form hexagonaler Blättchen, verwittern leicht, halten bei  $115^\circ$   $\frac{1}{2}$  Mol. W. fest, welches sie bei  $130^\circ$  verlieren. —  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2\cdot\text{Na}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sich fettig anfühlende Krystalle.

Kobaltisalze:  $(\text{NH}_2\text{CS}_2)_3\text{Co} + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , dunkelgrüne, fast schwarze, an der Luft rasch verwitternde Krystalle aus Aceton, kleine, glänzende, schwarze Krystalle ohne Krystallaceton aus wss. Aceton, sll. in Aceton, weniger in den übrigen Lösungsmitteln. —  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CS}_2)_3\text{Co}$ , dunkelgrüne Krystalle aus A. + Ä. —  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_3\text{Co} + 2\text{CHCl}_3$ , große, schiefe, schwarze, verwitternde Prismen aus Chlf., dunkelgrüne Nadeln ohne Krystallechloroform aus Chlf. + A., wl. in Bzl. —  $[(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_3\text{Co}$ , schwarze, in ein grünes Pulver zerfallende Krystalle aus Chlf.

Verschiedene Salze:  $(\text{NH}_2\cdot\text{CS}_2)_2\text{Ni}$ , grüne Nadeln, wl. in den organischen Lösungsmitteln. —  $[(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_2\text{Ni}$ , prächtige, schwarze Krystalle aus Ä., welche sich sehr leicht verflüchtigen. —  $[(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_3\text{Fe}$ , schwarze, rautenförmige Prismen aus Ä. —  $[(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_3\text{Cu}$ , große, schwarze Krystalle aus Chlf., verflüchtigen sich sehr leicht, wobei die Flamme prächtig grün gefärbt wird. —  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NH}\cdot\text{CS}_2\cdot\text{Cu}$ , orangegelbe Krystalle, wl. in den organischen Lösungsmitteln. —  $[(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_2\text{Zn}$ , weiße, flache Parallelogramme, l. in A. —  $[(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_2\text{Pb}$ , blaßgelbliche Nadeln aus Ä., l. in sd. A. —  $(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2\cdot\text{Ag}$ , hellgelbes Pulver. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 643—52. 5/6.) DÜSTERBEHN.

**H. Körner**, Über einige Derivate der Dithiocarbaminoessigsäure. Der Vf. ließ auf Anregung von J. H. LOVÉN Schwefelkohlenstoff auf Aminosäuren einwirken. Die von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 439; C. 1901. I. 679) dargestellte Verb.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{SH}$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , scheint die einzige, bisher dargestellte Verb. der Dithiocarbaminoessigsäure (Dithiocarbaminoäthansäure, Glykokoll-N-dithiocarbonsäure),  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NH}\cdot\text{CS}_2\text{H}$ , zu sein. Die freie S. ist nicht beständig und zerfällt unter Abspaltung von  $\text{CS}_2$ . Ihr K-Salz,  $\text{KO}_2\text{CCH}_2\text{NH}\cdot\text{CS}_2\text{K}$ , läßt sich darstellen aus 22,3 g salzsaurem Glykokoll, gel. in 20 ccm W., 35 g KOH in 30 ccm W., Kühlung mit k. W. und Schütteln mit 15,2 g  $\text{CS}_2$ , bis letzterer größtenteils gelöst ist. In dem Salz läßt sich das an S gebundene K-Atom gegen Alkoholradikale und Säurereste vom Typus  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{K}$  austauschen. Die so entstehenden ein- oder zweibasischen SS. sind gut krystallisierende und beständige Substanzen. Z. B. entsteht mit Äthylbromid Äthyläthiocarbaminoessigsäure (Dithiocarbaminoäthansäure-S-äthylester),  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}_2 = \text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NH}\cdot\text{CS}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ; weiße, flache Prismen (aus W.), F. 123—124°, ll. in A. und Ä., l. in W. von 25° zu  $0.0816/1$ -n. Ihr O-Äthylester (Dithiocarbaminoäthansäure-O,S-diäthylester),  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}_2$ , bildet weiße, lange Nadeln (aus A.); F. 72°; sll. in A. — O-Methylester,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}_2$ , F. 75°, noch löslicher in Alkohol als der Äthylester. — Weiter stellte der Vf. dar die Säuren  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NH}\cdot\text{CS}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NH}\cdot\text{CS}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , u.  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NH}\cdot\text{CS}_2\text{C}_4\text{H}_9$ . — Dithiocarbaminoäthansäure-S-äthylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}_2 = \text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Das K-Salz entsteht aus  $\text{KO}_2\text{CCH}_2\text{NH}\cdot\text{CS}_2\text{K}$  u. monochloressigs. Kalium; weiße, etwas gelb gefärbte Prismen (aus W.), zers. sich bei ca. 80°, ist bei ca. 120° vollständig geschm.; ll. in Ä. u. A.; verhält sich bei schnellem Titrieren fast wie einbasisch; ist in der äth. Lsg. polymerisiert; l. in W. von 25° zu ca.  $0.05/1$ -n.; gibt bei etwa 100° oder bei längerem Stehen über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei der Krystallisation aus absol. A. 1 Mol. W. ab und geht in Rhodaninessigsäure ( $\mu,\beta$ -Thioketothiazolidinoessigsäure),  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}_2$  (I), über; diese entsteht auch beim Umkrystallisieren des Rohprod. aus



$\text{KO}_2\text{CCH}_2\text{NH}\cdot\text{CS}_2\text{K}$  u.  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  aus A.; gelbe Nadeln, F. 148°, ll. in Ä. und A., verhält sich beim Titrieren wie die vorige S.; geht beim Lösen in h. W. in die Dithiocarbaminoäthansäure-S-äthylsäure zurück. — Der Äthylester,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}_2$ , entsteht beim Einleiten von HCl in die Lsg. der freien S. oder auch der Säure

$\text{HO}, \text{CCH}_2, \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SCH}_2, \text{CO}_2, \text{H}$  in A.; gelbe Nadeln (aus A.), F. 58°, ll. in A. — *Methylester*, Krystalle (aus Toluol). — Aus  $\text{KO}_2, \text{CCH}_2, \text{NH} \cdot \text{CS}_2, \text{K}$  u.  $\alpha$ -Brompropionsäure entsteht die *methylierte Rhodaninessigsäure* II. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1901—5. 13/6. [16/5.] Lund. Univ.-Lab.) BLOCH.

Augustus E. Dixon und John Taylor, *Über die Konstitution von „Thiocyanaten“*, welche eine elektronegative Gruppe enthalten. Während sich nach GEBHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2088) *Diphenylamin* mit Phenylthiocarbimid nicht zu dem entsprechenden Thiocarbamid verbindet — im Gegensatz zu Methyl- und Äthylanilin —, auch mit Kaliumcyanat und -thiocyanat nicht den entsprechenden Harnstoff oder das Thiocarbamid liefert, vereinigt es sich mit Acylthiocyanaten oder Acylthiocarbimiden sehr leicht, und man erhält so eine neue Reihe von substituierten Thiocarbamiden, nämlich *aa-diphenylierte*. — Die als *Acetylthiocyanat*,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{SCN}$ , bekannte Verb. (MIQUEL, Ann. Chim. et Phys. [5] 11. 346) muß mit ihren nahen Verwandten fortab als *Acetylthiocarbimid*,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NCS}$ , angesehen werden nach ihren physikalischen Eigenschaften und nach ihrem Verhalten zu Anilin, wobei im Gegensatz zu DIXON und TAYLOR (Journ. Chem. Soc. London 91. 912; 93. 18; vgl. auch DIXON u. HAWTHORNE, Proceedings Chem. Soc. 21. 121; Journ. Chem. Soc. London 87. 468; HAWTHORNE, Proceedings Chem. Soc. 22. 86; Journ. Chem. Soc. London 89. 536; C. 1907. II 226; 1908. I. 1541; 1905. I. 1464. 1594; 1906. II. 34) die symmetrische Verb.  $\text{CH}_3\text{CONH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  und nicht  $(\text{CH}_3\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  entsteht. Weiter gibt es beim Kochen mit verd. Alkali neben Rhodanwasserstoff Schwefel ab und entwickelt  $\text{NH}_3$ , jedenfalls infolge primärer Zers. in COS und Acetamid. Weder Lsgg. von Bleithiocyanat mit Alkali, noch solche von Alkalithiocyanat (auch Ammoniumthiocyanat) und alkal. Bleilsgg. zeigen beim Kochen die gleiche Zers. Das Auftreten von freier oder gebundener  $\text{H} \cdot \text{SCN}$  bei Zersetzungsreakk. von „Acylthiocyanaten“ dürfte auf sekundäre B. aus  $\text{H} \cdot \text{NCS}$  zurückzuführen sein. Ein Unterschied von Phenyl- und Allylthiocarbimid zeigt sich darin, daß sich letztere nicht mit Diphenylamin vereinigen.

Wahre Acylthiocyanate sind danach noch nicht bekannt, Prodd. der Einw. von Metallthiocyanaten auf Säurechloride sind, wenigstens in allen Fällen, in denen die Acylgruppe ausgesprochen negativen Charakter hat, von Thiocarbimidkonstitution. Von den Alkyl- und Arylthiocarbimiden unterscheiden sich letztere wie die Amide von den Aminen darin, daß erstere bei der hydrolytischen Änderung N abspalten, während die Acylthiocarbimide  $\cdot \text{NCS}$  verlieren, das mit H sich zu  $\text{H} \cdot \text{SCN}$  (*Rhodanwasserstoff*) umsetzt. Diese Umwandlung wird besonders durch Alkalien bei allen Acylthiocarbimiden gleichartig hervorgerufen, W. allein ruft sie fast quantitativ hervor bei Thiocarbimiden der aliphatischen Säuren, unvollständig bei aromatischem oder aromatisch-substituiertem aliphatischem Acyl. Die Thiocarbimidfunktion, wie sie zu messen ist an dem Bestreben zur Addition an Stickstoffbasen, ist am besten entwickelt in den Fällen, wo die Thiocyanathydrolyse nicht schnell eintritt, aber gerade hier mit kaustischen Alkalien, besonders in Ggw. von ionisierenden Mitteln, kann das Thiocyanatverhalten sehr ausgeprägt sein. Wird durch eine Stickstoffbase die Thiocyanatzers. eines Thiocarbimids verursacht, so wird durch Steigerung der Temp. die Zers. in dieser Richtung gehindert und mehr der additive oder Thiocarbimidzustand hervorgerufen. — Ein Thiocarbimid  $\text{X} \cdot \text{NCS}$  ( $\text{X} = \text{KW}$ -stoffradikal) kann sich mit einer ähnlichen Base  $\text{Y} \cdot \text{NH}_2$  vereinigen, ebenso  $\text{Y} \cdot \text{NCS}$  mit  $\text{X} \cdot \text{NH}_2$ ; es entstehen praktisch die gleichen Verbb. Ist X ein Acyl und Y ein Aryl, so vollzieht sich die Rk. ziemlich rasch, während eine Verb.  $\text{X} \cdot \text{NCS}$  ( $\text{X} = \text{KW}$ -stoffradikal) mit einem Amid (z. B. Acetamid) unmöglich durchzuführen ist. Wird aber das Arylthiocarbimid zuerst mit  $\text{NH}_3$  kombiniert, so kann das entstehende Thiocarbamid,  $\text{X} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ , durch ein Säurechlorid oder -anhydrid schließlich doch



in das disubstituierte Thiocarbamid übergeführt werden. Bei den letzteren Veiff. muß aber eine ein- oder zweimalige Wanderung der Acylgruppe stattfinden, bevor die symmetrische Konfiguration erreicht ist.

Acetylthiocarbimid und Diphenylamin. Kocht man Acetylchlorid in Bzl. mit trockenem Bleithiocyanat, filtriert von den Bleisalzen und setzt zum Filtrat Diphenylamin in h. Bzl., so entsteht *a-Acetyl-bb-diphenylthiocarbamid*,  $C_{15}H_{14}ON_2S = CH_3CO \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5)_2$ ; cremefarbige Nadeln (aus Spiritus), F.  $141^\circ$  (korr.); fast unl. in W., swl. in h. A.; wird beim Kochen mit ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. allmählich entschweifelt; gibt mit konz. alkal. Bleilösung oder beim Erhitzen mit verdünnter PbS. (Das isomere *a-Acetyl-ab-diphenylthiocarbamid*,  $CH_3CONC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ , hat F.  $96^\circ$  und wird mit Leichtigkeit entschweifelt.) Die symmetrische Verb. gibt beim Kochen mit alkoh. NaOH *aa-Diphenylthiocarbimid*, flache Prismen (aus A.), schm. unter Aufschäumen bei  $206-207^\circ$  ( $212-213^\circ$  korr.) zu einer grünen Fl.; wird durch alkal. Bleilsg. nur bei sehr starker Konzentration entschweifelt und mit Essigsäureanhydrid wieder zu *a-Acetyl-bb-diphenylthiocarbamid* acetyliert. Letzteres gibt bei der Dest. im Vakuum (Ölbad  $170^\circ$ ) *Acetylthiocyanat* (Kp.<sub>9-10</sub>  $30-32^\circ$ ). — *Benzoylthiocarbimid*,  $C_6H_5CO \cdot NCS$ , entsteht beim Erhitzen von Benzoylchlorid, verd. mit Bzl., und überschüssigem, trockenem Bleithiocyanat; fast farbloses Öl, Kp.<sub>10</sub>  $119^\circ$ , D.<sup>15,5</sup> 1,2142,  $n_D^{18,5} = 1,6382$ ,  $M_D = 85,7$ ; gibt mit Anilin in Toluollsg. sowohl bei  $16-17^\circ$ , wie auch bei  $-70^\circ$  das Thiocarbamid, keine Spur von Anilinthiocyanat (es finden hier also keine derartigen Temperatureinflüsse statt wie bei Acetylthiocarbimid); gibt mit Diphenylamin in Bzl.  $88\%$  der Theorie an *a-Benzoyl-bb-diphenylthiocarbamid*,  $C_{20}H_{18}ON_2S$ ; weißes, mikrokristallinisches Pulver (aus A. oder Aceton), F.  $135^\circ$  (korr.), l. in A., Bzl., Aceton, unl. in W.; wird beim Kochen mit alkal. Bleilsg. langsam geschwärzt, mit Alkali und  $Ag_2O$  entschweifelt, von W. fast quantitativ in Benzamid und zu  $5\%$  in H·SCN zerlegt.

*Carboxymethylthiocarbimid*; entsteht beim Zufügen von Chlorkohlensäuremethyl-ester zu einer heiß gesättigten Lösung von KSCN in trockenem Aceton; klares, fast farbloses Öl von stechendem, Augen und Nase reizendem Geruch, Kp.<sub>12</sub>  $30^\circ$ , D.<sup>15</sup> 1,152,  $n_D^{15} = 1,48862$ ,  $M_D = 49,6$ ; verhält sich wie Benzoylthiocarbimid; gibt mit Diphenylamin in heißem Bzl. *a-Carboxymethyl-bb-diphenylthiocarbimid*,  $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ ; Rosetten von Prismen (aus A.), F.  $128-129^\circ$  (korr.), unl. in W., l. in Chlf. und Bzl., gibt mit  $NH_3$  und alkoh.  $AgNO_3$  ein Ag-Salz, glänzende Nadeln. — *a-Carboxymethyl-ab-diphenylthiocarbimid*,  $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ ; aus Chlorkohlensäuremethyl-ester und alkoh. Thiocarbimid; lange, flache Prismen, F.  $106^\circ$ , wird beim Erhitzen mit neutraler Ag-Lsg. oder alkal. Bleilsg. entschweifelt. — *Carboxyäthylthiocarbimid*, aus Chlorkohlensäureäthylester und KSCN und Aceton; sd. unter 30 mm bei etwa  $83^\circ$  unter geringer Zers. ( $CO_2$ -Entw. etc.); Kp.<sub>14</sub>  $43^\circ$ , D.<sup>15</sup> 1,112,  $n_D = 1,47985$ ,  $M_D = 56,5$ ; gibt mit Diphenylamin *a-Carboxyäthyl-bb-diphenylthiocarbimid*,  $C_{18}H_{16}O_2N_2S$ ; kurze, dicke, rhombische Prismen, F.  $125-125,5^\circ$  (korr.), unl. in W., l. in A. und Aceton, ll. in Bzl. und h. Alkalien; wird durch  $AgNO_3$  oder alkal. Bleilsg. kaum oder schwer entschweifelt. (Proceedings Chem. Soc. 24. 73; Journ. Chem. Soc. London 93. 684—700. April. Chem. Dep. Queen's Coll. Cork.) BLOCH.

F. Haiser und F. Wenzel, *Über Carnin und Inosinsäure*. (I. Mitteilung)  
Die Unterss. ergaben, daß das von WEIDEL (LIEBIGS Ann. 158. 356) aus LIEBIGS Fleischextrakt isolierte Carnin wahrscheinlich ein äquimolekulares Gemisch von Hypoxanthin und einem mit verd. SS. leicht in Hypoxanthin u. eine Pentose zerfallenden Pentosid ist, das die Vff. *Inosin* nennen. — Ausgangsprod. war LIEBIGS FRAY BENTOS Fleischextrakt; in ARMOURS Fleischextrakt (Chicago) konnte weder Carnin noch Inosinsäure nachgewiesen werden. — Man versetzt eine Lösung des Extraktes in ca. 5 Tln. W. von ca.  $40^\circ$  mit  $Ba(OH)_2$ , bis kein Nd. mehr entsteht,

saugt ab, wäscht mit h. W., neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure und gibt in der Kälte Bleiessig zu, bis eben kein Nd. mehr entsteht; aus dem mit k. W. gewaschenen Nd. gewinnt man nach Zerlegung mit  $H_2S$  in der Kälte, Aufkochen mit  $BaCO_3$  und Einkochen des Filtrats im Vakuum inosinsaures Ba, ca. 1—1,2% des Extraktes. Alte, dunkelbraune Sorten Extrakt liefern oft kein Carnin, frische, hellgelbe 1,4%. Das Filtrat von der Bleiessigfällung versetzt man mit  $NH_3$ , filtriert, zerlegt den Nd. in der Kälte mit  $H_2S$ , neutralisiert mit  $BaCO_3$ , filtriert u. dampft zum Sirup ein; nach Impfen mit Carninkristallen oder 24-stünd. Stehen kristallisiert die M.; Ausbeute 1—1,2% Carnin.

Carnin ist ein krümlicher Krystallschlamm, getrocknet kreidig; bräunt sich bei  $230^\circ$ , verkohlt bei höherer Temperatur; swl. in k., leichter l. in h. W.; fast unl. in A. und Ä. Bei Verss. zur Darst. des Hydrochlorids und  $AuCl_3$ -Doppelsalzes entstand Hypoxanthin. Gegen h. Basen ist es beständig; das Li-, Na- und Ba-Salz sind sehr zerfließlich, unl. in A. — Durch Extraktion mit k. W. und Konzentrierung des Filtrats erhält man *Inosin*, F.  $215^\circ$ , ebenso mit  $CH_3OH$ ; nach keinem der beiden Verf. erhält man aber das Prod. rein von Hypoxanthin. Dies gelingt jedoch durch Acetylierung; man kocht 1 g Carnin mit Acetanhydrid und etwas Na-Acetat auf, destilliert das Acetanhydrid im Vakuum ab, extrahiert mit Chlf. und acetyliert den Rückstand nochmals. Im Chlf.-Extrakt ist *Triacetylinosin*,  $C_{10}H_6O_6N_4 \cdot (COCH_3)_3$ ; seideglänzende Nadeln (aus A.), F.  $236^\circ$ ; l. in 50 Tln. w., absol. A., fast unl. in k. A.; sl. in Chlf., swl. in  $CCl_4$ . — Durch Verseifung mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $Ba(OH)_2$  erhält man reines *Inosin*,  $C_{10}H_{11}O_5N_4$ ; feine, seideglänzende Nadeln (aus  $80\%$ ig. A.), 100 ccm der bei  $20^\circ$  gesättigten, wss. Lsg. enthalten 1,615 g Inosin. F. unscharf  $215^\circ$ .  $[\alpha]_D = -49,2^\circ$  (1,8 g Inosin in 20 ccm wss. Lsg.,  $18^\circ$ ),  $[M]_D = -131,8$ . — Das Ag-Salz (durchsichtige Gallerte aus wss. Lsg. mit  $AgNO_3$ ) ist völlig l. in  $NH_3$ .

Die Mengen, in denen sich Inosin (durch Acetylierung) und Hypoxanthin aus Carnin isolieren lassen, stehen im Verhältnis ihrer Mol.-Geww., so daß also Carnin anscheinend ein äquimolekulares Gemisch der beiden ist. — Durch Spaltung des Inosins mit sd.  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  entsteht Hypoxanthin u. ein in W. sl., süß schmeckender Sirup, der FEHLINGSche Lsg. beim Kochen reduziert. Durch 2-stünd. Erhitzen des Sirups mit überschüssigem, essigsäurem Phenylhydrazin in wss. Lsg. auf dem Wasserbad entsteht ein *Osazon*,  $C_6H_8O_3 \cdot (N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ ; hellgelbe, mkr. Nadelchen (aus  $20\%$ ig. A.), F.  $163^\circ$  unter Zers. — Auch die Pentoserkk. mit Phloroglucin und Orcin fielen positiv aus. Die Konfiguration der Pentose soll später festgestellt werden. (Monatshefte f. Chemie 29. 157—75. 21/3. 1908. [12/12.\* 1907.] Privatlab. Scheibbs u. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

HÖHN.

Richard Willstätter und Heinrich Kubli, *Über die Reduktion von Nitroverbindungen nach der Methode von Zinin*. Das Verf. von ZININ der Reduktion von Nitroverb. mit Schwefelammonium in alkoh. Lsg. erweist sich auch sehr geeignet für die Gewinnung von *arylierten Hydroxylaminen*, wenn man die Reduktion einen Tag lang in der Kälte vornimmt und den Prozeß dann unterbricht, statt wie bei der Herst. von Anilin nachher noch zu kochen. Vor der Reduktion mit Zinkstaub bietet die Anwendung des Schwefelammoniums den Vorteil, daß die Rk. mit gelösten Nitrokörpern ausgeführt wird, wodurch die Verarbeitung größerer Portionen erleichtert ist. — Zur Herstellung von *Phenylhydroxylamin* leitet man in die Lsg. von 20 g Nitrobenzol in 120 ccm absol. A. unter Eiskühlung zuerst  $NH_3$  bis zur Sättigung, dann kräftig  $H_2S$ , bis das ganze Flüssigkeitsvolumen mit Kristallen von  $NH_4SH$  erfüllt ist, läßt über Nacht stehen, setzt dann 200 ccm Ä. zu, filtriert vom gelben Ammoniumpolysulfid ab, wäscht gründlich mit Ä. zurückgehaltene Hydroxylamin nach, wäscht die alkoh.-äth. Lsg. mehrmals mit wenig W., destilliert das Lösungsmittel ab, gegen das Ende im Vakuum, reibt den Rückstand

mit Bzl. an und wäscht mit PAe. Das so erhaltene sehr reine Phenylhydroxylamin (Ausbeute 70—83%) hat F. 82° und hält sich, offen aufbewahrt, mehr als eine Woche unverändert. Ähnlich stellten die Vff. aus p-Nitrotoluol p-Tolyhydroxylamin, aus Nitronaphthalin durch einfaches Eintragen der Reaktionsmasse in k. W. oder Kochsalzlg.  $\alpha$ -Naphthylhydroxylamin,  $C_{10}H_9ON$ , dar. Letzteres bildet so farblose Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches im Vakuumexsiccator langsam, aber vollständig abgegeben wird; farblose Prismen (aus Chlf. oder Bzl.), F. 79°; hält sich, vor Licht geschützt, wochenlang unverändert, färbt die Haut rot; gibt mit  $FeCl_3$  oder besser nach der zur Darst. von empfindlichen chinoiden Substanzen angewendeten Methode mit  $PbO_2$  oder besser  $Ag_2O$  (in fast vierfacher theoretischer Menge) in einem indifferenten Lösungsmittel (wasserfreiem Ä.) unter Zusatz von wasserfreiem  $CuSO_4$  oder  $Na_2SO_4$   $\alpha$ -Nitrosonaphthalin,  $C_{10}H_7ON$ , sehr hellgelbe, schwach nitrosobenzolähnlich riechende Krystalle, ll. in h. A.,  $CH_3OH$ , Aceton und Bzl., zwl. in Ä., ll. in k. Essigester und Chlf., swl. in PAe.; die Farbe der Lsg. ist verd. lichtgrün, konz. dunkelgrün, in der Kälte gelbstichiger als in der Wärme; destilliert mit Wasserdämpfen mit heftig stechendem Geruch und kondensiert sich in hellgrünen und dunkelgrünen Tropfen, die hellgelb und bräunlich erstarrten; färbt sich bei etwa 80° hellgrün und schm. bei ca. 85—86° zu einem hellgrünen Tropfen, erstarrt dann wieder und schm. scharf bei 98° (korr.) zu einer dunkelbraunen Fl.; wird beim Erstarren bräunlich und zeigt dann nur noch den höheren F. — Die Oxydation im indifferenten Lösungsmittel eignet sich auch zur Darstellung anderer Nitrosokohlenwasserstoffe. — Die Verss. der Vff. bestätigen die Anschauungen von H. GOLDSCHMIDT (Ztschr. f. Elektrochem. 9. 725; C. 1903. H. 785) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1936—40. 13/6. [13/5.] Chem. Lab. des schweiz. Polytechn. Zürich.)

BLOCH.

Frederick Daniel Chattaway, *Eine neue allgemeine Methode zur Darstellung von Diazoniumbromiden. Primäre aromatische Hydrazine reagieren mit Diazoniumperbromiden quantitativ nach der Gleichung:*



Nach dieser Rk. lassen sich die Diazoniumbromide sehr leicht in fester Form (vgl. auch Journ. Chem. Soc. London 93. 852; C. 1908. I. 2149) gewinnen, wenn man das feingepulverte Perbromid in A. suspendiert, die k. alkoh. Lsg. der berechneten Menge des Hydrazins hinzufügt und durch Zusatz von Ä. die Abscheidung des Diazoniumbromids vollständig macht. Die Rk. wurde zur Darst. von Benzol-, o- und p-Toluoldiazoniumbromid angewendet. Bei der großen Zerfließlichkeit dieser Bromide muß unter völligem Ausschluß von W. gearbeitet werden. (Proceedings Chem. Soc. 24. 93. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 93. 958—61. Mai. Oxford. Christ Church.)

FRANZ.

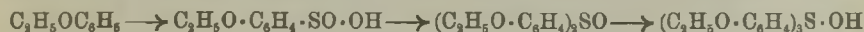
W. J. Karlslake u. W. J. Morgan, *Einige Derivate der 1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure. K-Salz der 1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure* (vgl. CLAUS u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1424.) B. 800 g käufliches Xylol schüttelt man im Schüttelrichter ca. 1 Stde. lang mit 800 ccm  $H_2SO_4$  (D. 1,84). Nach 1-stdg. Stehen trennt man die Sulfosäurelg. von dem unveränderten KW-stoff und fügt sie langsam unter beständigem Rühren zu einem Gemisch aus 1000 ccm rauchender  $HNO_3$  und 500 ccm rauchender  $H_2SO_4$ , wobei die Temp. 100° nicht übersteigen darf. Nach 24-stdg. Stehen erhitzt man 6—7 Stdn. lang auf 125—130° und gießt nach dem Erkalten in ca. 8 l k. W. Die vom Nd. abfiltrierte Lsg. neutralisiert man mit  $CaCO_3$ , filtriert wieder und versetzt mit h.  $K_2CO_3$ -Lsg. im Überschuß. Aus der vom ausgefällten  $CaCO_3$  abfiltrierten Lsg. krystallisiert das K-Salz



nach dem Eindampfen auf 3—4 l. Ausbeute 640 g. Bessere Ausbeute u. ein noch reineres Prod. erhält man, wenn die zuerst gebildete 1,3-Dimethyl-6-nitrobenzolsulfosäure isoliert u. diese mit einem Gemisch aus ca. dem gleichen Gewicht rauchender  $\text{HNO}_3$ , verd. mit 2 Tln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84) nitriert. Läßt man  $\text{PCl}_5$  in üblicher Weise auf das K-Salz einwirken, so erhält man das *Sulfochlorid*, F.  $123^\circ$  (aus  $\text{CCl}_4$ ). — 1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfoanilid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ , entsteht bei Einw. von Anilin auf das Sulfochlorid in  $\text{CCl}_4$ . Gedrungene, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F.  $154^\circ$ , ll. in Ä., Chlf., wl. in  $\text{CCl}_4$ , unl. in W. In analoger Weise erhält man 1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfo-o-toluidid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ , weiße Knötchen (aus 95% ig. A.), Nadeln (aus Bzl. + A.), F.  $135^\circ$ . — *p-Toluidid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ , gelbe Platten oder seidenglänzende Nadeln (aus A.), F.  $162^\circ$ . — 1,3-Dimethyl-2,6-dinitrophenylphenylsulfon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ , wird gebildet, wenn man eine Lsg. des Sulfochlorids in überschüssigem Bzl. mit wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  versetzt und 3 Stdn. lang unter Rückfluß kocht. Große, glänzende Platten (aus  $\text{CCl}_4$ ), F.  $178^\circ$ . Läßt man eine Lsg. des K-Salzes der Sulfosäure längere Zeit (3 Wochen lang) mit verd.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bei Zimmertemperatur stehen, so wird eine der  $\text{CH}_3$ -Gruppen zur  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe oxydiert. Es konnte noch nicht festgestellt werden, welche der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen dies ist, doch wird vorläufig angenommen, daß die entstandene Säure die 1-Carboxy-3-methyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_9\text{N}_3\text{S}$ , darstellt. Sie wurde als saures K-Salz,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_3\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , erhalten. Außer diesem wurden noch dargestellt das saure Ba-Salz,  $(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_3\text{S})_2\text{Ba}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (gelbe Platten), das neutrale Ba-Salz,  $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_9\text{N}_3\text{S})_2\text{Ba}_2$  (hellgelbe Platten) und das neutrale Sr-Salz,  $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_9\text{N}_3\text{S})_2\text{Sr}$ , (fast weiße, quadratische Krystalle). (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 828—31. Mai. Iowa City. Univ. of Iowa.)

ALEXANDER.

Samuel Smiles und Robert Le Rossignol, *Über die Sulfonierung von Phenoläthern und den Einfluß von Substituenten*. Die früher geäußerte Ansicht der Vf. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 153; Journ. Chem. Soc. London **89**. 696; C. **1906**. II. 112. 870), daß die Sulfoniumbase aus Phenetol in den drei aufeinanderfolgenden Stufen:



erhalten wird, ist nunmehr bekräftigt worden durch die Isolierung der Sulfinsäurestufe bei substituierten Phenoläthern. Für diesen Prozeß der Einführung von vierwertigem S schlagen die Vf. den Ausdruck „*Sulfination*“ vor, entsprechend dem Ausdruck Sulfonierung bei sechswertigem S. Wegen der bisweilen heftigen Einw. von Thionylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  auf Phenoläther führten sie die nachfolgend angegebenen Sulfinationen mit einem milderen Mittel (gasförmige  $\text{SO}_2$  und  $\text{AlCl}_3$ ; vergl. auch KNOLL & Co., DRP. 171789; C. **1906**. II. 469) als bisher durch. Trotzdem gelang es ihnen wieder nicht, Phenolsulfinsäure aus den Prodd. der Sulfination des Phenetols zu isolieren. Dagegen gelang es, aus *p*-Kresolmethyläther die Sulfinsäure und das Sulfoxyd, aus dem Methyläther des *m*-5-Xylenols die 3 Typen der Rk. zu isolieren und damit den endgültigen Beweis zu liefern, daß die Sulfinsäuren die primären Prodd. bei der Sulfination sind.

Die der Sulfination unterworfenen Verbb. und die Ausbeuten an Sulfinsäure, Sulfoxyd und Sulfoniumchlorid sind in folgender Tabelle enthalten:

	20 g lieferten	g Sulfinsäure	g Sulfoxyd	g Sulfoniumsalz
Benzol . . . . .		10	0	0
Toluol . . . . .		8	< 1	< 1
Anisol . . . . .		0	7—8	15—16
Phenetol . . . . .		0	1—2	17—10

	20 g lieferten	g Sulfinsäure	g Sulfoxyd	g Sulfoniumsalz
m-Kresoläther . . . . .		0	3	16
Resorcindimethyläther . . . . .		0	3*	12—16
Hydrochinondimethyläther . . . . .		0	4*	0
„ (mit SOCl <sub>2</sub> )		0	15*	0
p-Kresolmethyläther . . . . .		3—4	12—14	0
m-5-Xylenolmethyläther . . . . .		7	1,5	Spuren
„ (mit SOCl <sub>2</sub> ) . . . . .		1	12*	2

\* enthält Sulfid.

Die erhaltenen Prodd. variieren nach der Stellung der Alkoxy-, bezw. CH<sub>3</sub>-Gruppen. Im Toluol, Phenetol, Anisol tritt die S-Gruppe in p-Stellung zum CH<sub>3</sub>, bezw. OCH<sub>3</sub> u. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, in Phenoläthern tritt die vierwertige S-Gruppe in dieselbe Stellung wie eine eintretende Sulfogruppe, nämlich im p-Kresolmethyläther in o-Stellung zur OCH<sub>3</sub>, im Hydrochinondimethyläther in o-Stellung zu einem OCH<sub>3</sub>, im Resorcindimethyläther, m-Kresolmethyläther und m-5-Xylenolmethyläther wahrscheinlich in p-Stellung zur OCH<sub>3</sub>-Gruppe. Die Ggw. einer Gruppe in o-Stellung zum eintretenden vierwertigen S wirkt hemmend auf die B. von Sulfoniumbasen; begünstigt wird diese durch Gruppen von stark dirigierendem Einfluß. Dirigierende u. sterische Einflüsse wirken einander bisweilen entgegen. Wegen des schwächer dirigierenden Einflusses von CH<sub>3</sub> gegenüber OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bei ähnlichen sterischen Beziehungen bildet Toluol fast keine Prodd. der zweiten und dritten Stufe, während Phenetol bedeutende Mengen Sulfoniumsalz bildet. — Diese Resultate gelten für die angegebene Art der Ansführung der Rk. Bei anderer Ausführung, bei einem stärkeren Kondensationsmittel als AlCl<sub>3</sub>, liefert z. B. p-Kresoläther leicht die Sulfoniumbase. Andere Sulfonationsmittel können zu anderen Resultaten führen. So steigert die Sulfonation mit Thionylchlorid bei m-5-Xylenoläther die Ausbeute an Sulfoniumbase und vermindert die Sulfinsäurestufe.

Experimenteller Teil. Die Vff. führten die Sulfonation meist so aus: Sie mischten die zu sulfinierende Fl. nach u. nach mit dem gleichen Gewicht von fein gepulvertem AlCl<sub>3</sub>, kühlten die Flaschen zur Vermeidung von zu starker Erwärmung bei der Rk. mit schmelzendem Eis, leiteten gasförmige SO<sub>2</sub> durch die Fl. (in solchem Strome, daß die Temp. unter 15° blieb) so lange, bis das Gemisch gesättigt oder fest geworden war, ließen es dann 2 Stdn. bei Lufttemp. stehen u. zers. dann mit gestoßenem Eis oder k. W. Die Operation dauerte etwa 6—8 Stdn. Zur Isolierung der gebildeten Prodd. wurde die saure Fl. mit Chlf. ausgezogen und in dieser Lsg. die An- oder Abwesenheit der betreffenden Prodd. festgestellt, die Abwesenheit mit einem geringeren Grad von Sicherheit als die Anwesenheit. Die Sulfinsäuren wurden mit Alkali herausextrahiert, die Sulfoniumsalze mit wss. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> herausgefällt.

Aus Benzol entsteht so Benzolsulfinsäure. Diese Darstellungsmethode ist der Methode der Reduktion des Sulfochlorids oder der Zers. der Diazoniumsalze mit Cu-Pulver überlegen. — Aus Toluol: Toluol-p-sulfinsäure (F. 84—85°). — Aus Anisol: Anisylsulfoxyd, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S = (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO; farblose Prismen (aus h. Essigester), F. 93—94°, u. Trianisylsulfoniumchlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S·Cl, farblose Nadeln, l. in W., A. u. Chlf. — Pt-Salz, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Pt; orange Nadeln (aus A. u. Epichlorhydrin), F. 221°. Aus Anisylsulfoxyd u. KMnO<sub>4</sub> in Eg.-Lsg. entsteht Anisylsulfon, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, farblose Prismen (aus A.), F. 129°; bildet sich auch aus p-Phenolsulfon in alkal. Lsg. mit CH<sub>3</sub>J und CH<sub>3</sub>OH. — Aus Phenetol: Phenethylsulfoxyd und Triphenethylsulfoniumchlorid. — Aus m-Kresolmethyläther: m-Methoxytolylsulfoxyd, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S = (CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO; farblose Prismen (aus A.), F. 83—84°, l. in h. Essigester oder A., gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine tief violette Lsg., und m-Methoxytolylsulfoniumchlorid (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S·Cl, dessen Platinchloridverb., C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Pt, orangefarbige

Platten vom F. 138—140° bildet. — Aus *Resorcindimethyläther*: *Tris-m-dimethoxyphenylsulfoniumchlorid*,  $C_{24}H_{27}O_6ClS \cdot 5H_2O$ ; flockige Aggregate von kleinen Nadeln (aus feuchtem Aceton) vom F. 129—130°, wl. in k. Aceton und W., unl. in A., verliert bei 110°  $5H_2O$ ; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine rötlichviolette Lsg. — Platinchloridverb.  $C_{48}H_{54}O_{12}Cl_3S_3Pt$ , fleischfarbiges, krystallinisches Pulver, unl. in W., F. 153 bis 155°. — Der Rückstand bei der Extraktion des Sulfoniumchlorids enthielt mindestens noch 2 Substanzen, eine in h. A. l. u. eine unl., welche beide konz.  $H_2SO_4$  eine rötlichviolette Färbung erteilten; sie sind wahrscheinlich ein Gemisch von Sulfid u. Sulfoxyd. — Aus *p-Kresolmethyläther*: *p-Methoxytoluol-m-sulfinsäure*,  $C_8H_{10}O_3S$ , F. 96—97° (aus h. W.), gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine hellblaue Lsg., mit alkal.  $KMnO_4$  *p-Methoxytoluol-m-sulfosäure*,  $CH_3O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ , deren *Amid* bei 182° schm., und *p-Methoxytoluol-m-sulfoxyd*,  $C_{18}H_{16}O_3S = (CH_3C_6H_4OCH_3)_2SO$ ; glänzende Prismen, F. 133—134°, l. in h. Essigester oder A.; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine tiefviolette Lsg., die durch Zusatz von *p-Kresolmethyläther* entfärbt wird unter B. von *Tris-p-methoxytolylsulfoniumsulfat*, das, in das Chlorid übergeführt, das Platinchlorid,  $C_{48}H_{54}O_6Cl_3S_3Pt$ , gibt, fleischfarbiges Nd., F. 230—231°, unl. in W. und A. — Aus *Hydrochinondimethyläther* (mit  $CS_2$  über der Reaktionsmasse): beim Ausziehen mit A. ging in Lsg. *p-Dimethoxyphenylsulfid*,  $C_{16}H_{18}O_2S$ ; farblose, amorphe Substanz (aus Aceton + W.), F. 97—100°, l. in Aceton und A., zurückblieb *p-Dimethoxyphenylsulfoxyd*,  $C_{16}H_{18}O_3S$ , farbloses, amorphes Pulver, F. gegen 200°, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit emeraldgrüner Farbe, unl. in A., wl. in h. Aceton. — Aus *m-5-Xylenolmethyläther*: *5-Methoxy-m-xytol-2-sulfinsäure*,  $C_8H_{10}O_3S = CH_3OC_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_3H$ , dünne Nadeln (aus h. W.), F. 94—95°, wl. in k. W., ll. in A.; gibt in konz.  $H_2SO_4$  eine charakteristisch violette Färbung; dann wenig Sulfoniumchlorid u. *5-Methoxy-m-xylylsulfoxyd*,  $C_{18}H_{22}O_3S = [CH_3OC_6H_2(CH_3)_2]_2SO$ , farblose, flache Prismen, F. 154 bis 155°, mäßig l. in k. A., swl. in Ä., die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist violett. Mit Thionylchlorid entsteht mehr *Tris-5-methoxy-m-xylyl-2-sulfoniumchlorid*,  $C_{27}H_{36}O_6ClS$ , 7  $H_2O$ , farblose Nadeln (aus h. W.), F. 103—105°, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit violettbrauner Farbe. — Platinchloridverb.,  $C_{54}H_{66}O_6Cl_3S_3Pt$ , orangefarbiges, krystallinisches Pulver, F. 160°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 61. 17/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 745—62. April. Org.-chem. Lab. Univ.-Coll. London.) BLOCH.

V. Anger und P. Dupuis, *Über die sauren Phosphorsäureester des Guajacols*. Vff. haben die sauren Guajacolphosphate nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. 1. Durch Einw. von sd.  $POCl_3$  auf Guajacol, wobei je nach den Versuchsbedingungen Guajacophosphoryldichlorid, Diguajacophosphorylchlorid oder neutrales Guajacolphosphat entsteht. Durch Hydrolyse der beiden Chloride erhält man alsdann die Guajaco- und Diguajacophosphorsäure. 2. Durch Einw. von  $POCl_3$  in der Kälte auf Guajacol in Ggw. von Pyridin und Zers. des resultierenden Pyridinsalzes durch Alkali. 3. Durch Verseifen des neutralen Guajacolphosphats mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge u. Trennen des Estergemisches mit Hilfe der Ca- oder Cu-Salze.

*Guajacophosphoryldichlorid*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot POCl_2$ , aus äquimolekularen Mengen Guajacol und  $POCl_3$  am Rückflußkühler, farbloses Öl,  $Kp_{30}$  178—180°. *Guajacophosphorsäure*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$ , durch Hydrolyse des vorhergehenden Chlorids mittels W., zerfließliche Nadeln, F. 94°, ll. in A., wl. in sd. Bzl.  $C_7H_7O_6PNa_2 \cdot 2H_2O$ , Krystalle, sl. in W., swl. in A.  $C_7H_7O_6PCa$ , weißer, krystallinischer Nd., unl. in W. Saures Ca-Salz, Nadeln, l. in W.  $C_7H_7O_6PCu$ , grünes Pulver, unl. in W.

*Diguajacophosphorylchlorid*,  $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2POCl$ , aus 2 Mol. Guajacol u. 1 Mol.  $POCl_3$  im Ölbad bei 200°, wobei sich etwa 5% des Guajacols in  $CH_2Cl$  u. Brenzcatechin spalten; farbloses, dickes Öl,  $Kp_{15}$  258°. *Diguajacophosphorsäure*,  $(CH_3O \cdot$



$C_6H_4 \cdot O$ ), POOH, durch Hydrolyse des vorhergehenden Chlorids, besser nach der Methode 2 oder 3 (s. o.); farblose, anscheinend orthorhombische Tafeln, F. 97°, ll. in A., Bzl. u. Chlf., unl. in konz. HCl.  $C_{14}H_{14}O_6PNa \cdot H_2O$ , Krystalle, l. in W. u. A. ( $C_{14}H_{14}O_6P$ ) $_2Ca \cdot 4H_2O$ , prismatische Nadeln, l. in W. u. A. ( $C_{14}H_{14}O_6P$ ) $_2Cu \cdot 3H_2O$ , grüne, prismatische Nadeln, l. in W. — Wird ein Gemisch von Guajacol, POCl<sub>3</sub> u. überschüssigem Pyridin auf 120° erhitzt, so tritt größtenteils Spaltung in CH<sub>3</sub>Cl u. Brenzcatechin ein, ohne daß sich Brenzcatechinphosphate bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1151—53. [1/6.\*]) DÜSTERBEHN.

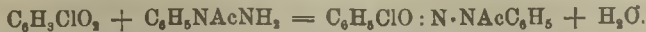
Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die direkte Hydrierung der Polyphenole.* Um eine Anlagerung von 6 H-Atomen an Hydrochinon, Brenzcatechin und Pyrogallol zu erreichen, ist es notwendig, die Reaktionstemp. sehr niedrig zu halten. Man bringt das Polyphenol in einem Schiffchen vor die Ni-Schicht und leitet bei 130° einen sehr raschen H-Strom über dasselbe. Hydrochinon liefert so bei 160 bis 170° neben Cyclohexanol und Phenol *cis-* und *trans-Chinit*, bei 130° dagegen ausschließlich *cis-Chinit*. Die Überführung von *cis-Chinit* in *trans-Chinit* durch Überleiten der Dämpfe des ersteren in einem H-Strom über Ni oder Cu bei 170° gelang nicht. — Brenzcatechin geht unter den gleichen Bedingungen bei 130° in Cyclohexandiol-1,2, rhombische Krystalle, F. 75—76°, Kp. 225°, ll. in W., A., Ä., reduzieren FEHLINGsche Lsg. nicht, färben sich mit FeCl<sub>3</sub> nicht und bräunen sich nicht in Berührung mit Alkalien, über. Vf. nehmen an, daß dieses Cyclohexandiol die *cis*-Modifikation ist, und daß die bisher ausgeführten Synthesen nur die *trans*-Modifikation geliefert haben. — Resorcin läßt sich bei 130° sehr schwer verflüchtigen. Erhalten wurde eine geringe Menge eines Diols vom F. 65°, in dem ohne Zweifel das *cis-Cyclohexandiol-1,3* vorliegt. — Aus Pyrogallol entsteht in analoger Weise Cyclohexantriol-1,2,3, sehr hygroskopische Tafeln, F. 67°, ll. in W., bräunen sich in Berührung mit Alkalien nicht und geben mit Fe-Salzen keine Färbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1193—96. [9/6.\*]) DÜSTERBEHN.

C. T. Bennett, *Der Schmelzpunkt des Resorcins.* Da die in der Literatur enthaltenen Angaben über den F. des Resorcins beträchtlich voneinander abweichen, so wurden eine Reihe auf verschiedenartigen Wegen erhaltener und sorgfältig umkrystallisierter Resorcinproben der F.-Best. unterworfen. Als F. des reinen Resorcins ergab sich 110°. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 758. 6/6.) HENLE.

Raymond Vidal, *Über Chinonisation.* Für die Auffassung der Chinonisation als einer partiellen Depolymerisierung des Benzolkernes (Moniteur scient. [4] 21. I. 244; C. 1907. I. 1787) sprechen noch eine Reihe weiterer Überlegungen. Einmal treten chinonartige Erscheinungen nur in der aromatischen Reihe auf, also bei Kernen, die eine durch innere Bindungen komplizierte cyclische Struktur annehmen können, wogegen Cyclohexanderivate keinen Chinoncharakter zeigen. Zweitens beobachtet man Chinoneigenschaften nur da, wo C an C gebunden ist, und Metachinone z. B. existieren nicht. Drittens ist für ein Element, welches eine chinonartige Bindung eingehen will, Polyvalenz als notwendige Bedingung erkannt worden. (Moniteur scient. [4] 22. I. 368—72. Juni.) HENLE.

William Mc Pherson und Wilbur L. Dubois, *Über die Einwirkung von  $\alpha$ -Benzoylphenylhydrazin auf die Halogenderivate von Chinonen.* (Vgl. MC PHERSON u. FISCHER, Amer. Chem. Journ. 22. 141; C. 1900. I. 902.)  $\alpha$ -Acylierte Phenylhydrazine wirken auf die Halogenderivate der Benzochinone auf dreierlei Weise ein. 1. Es findet eine normale Kondensation unter B. von Hydrazonen statt. Dies ist nach den bisherigen Unterss. nur bei Monohalogenchinonen der Fall, die sich

auch mit Hydroxylamin am leichtesten unter B. von Oximen kondensieren. Beim Monochlorbenzochinon entspricht die Einw. der Gleichung:

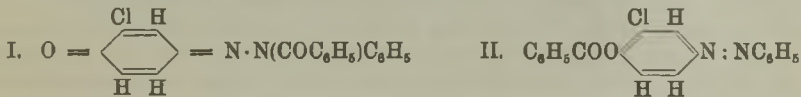


2. Eines der H-Atome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Hydrazins u. ein H-Atom des Chinons werden durch die oxydierende Wrkg. eines zweiten Chinonmoleküls entfernt. Dem entsprechend verläuft die Rk. beim Trichlorbenzochinon nach der Gleichung:



3. Eines der H-Atome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Hydrazins wird mit einem Cl-Atom des Chinons als HCl abgespalten, so daß die Rk. z. B. beim Tetrachlorbenzochinon nach der Gleichung:  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NACNH}_2 = \text{C}_6\text{Cl}_3\text{O}_2 \cdot \text{NHNAC}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$  verläuft.

Experimentelles. *Monochlorbenzochinonbenzoylphenylhydrazon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$  = I. B. 5,4 g Monochlorbenzochinon (CLARK, Amer. Chem. Journ. 14. 555; C. 93. I. 301) u. 10 g  $\alpha$ -Benzoylphenylhydrazinsulfat löst man in getrennten Anteilen eines Gemisches aus 200 ccm A. und 50 ccm W., läßt die Lsgg. auf Zimmertemperatur abkühlen, mischt sie, erwärmt unter gelegentlichem Rühren auf dem Wasserbade langsam auf 50–60° und läßt wieder auf Zimmertemperatur abkühlen. Gelbe Krystalle (aus Bzl. + Lg.) F. scharf 172,5°, ll. in Chlf., Bzl., swl. in A., Ä., fast unl. in Lg. Phenylhydrazin wirkt unter Entw. von  $\text{N}_2$  ein. Daß die Hydrazongruppe, wie zu erwarten, nicht dem Cl-Atom benachbart ist, geht daraus hervor, daß beim Verseifen *Benzolazo-o-chlorphenol* und nicht die entsprechende m-Verb. entsteht. Benzolazo-o-chlorphenol,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$ , wurde auch aus Benzoldiazoniumchlorid und o-Chlorphenol dargestellt. Gelbe bis braune, stäbchenförmige Krystalle (aus Lg.), F. 86°. Die Identität der nach beiden Methoden enthaltenen Phenole ergibt sich auch daraus, daß beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN dasselbe *Benzoylderivat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$  = II. entsteht. Rötlichgelbe, haarförmige Krystalle (aus A.),



F. 109°, sl. in h. A., Bzl., l. in Ä. Dieses Benzoylderivat ist isomer mit dem Chlorbenzochinonbenzoylphenylhydrazon, enthält aber die  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -Gruppe nicht wie letztere Verb. an N, sondern an O gebunden. Nach der von WILLSTÄTTER und VERAGUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1432; C. 1907. I. 1498) angegebenen Methode konnte das Monochlorbenzochinonbenzoylphenylhydrazon in Benzoyloxyazochlorphenol umgelagert werden.

Läßt man  $\alpha$ -Benzoylphenylhydrazinsulfat u. Monochlorbenzochinon in analoger Weise, wie oben beschrieben, aber in Eg.-Lsg. aufeinander einwirken, so scheiden sich bei ca. 60° dunkelrote, seidenglänzende Nadeln aus, die in h. Eg. u. h. Aceton wl., in den anderen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln unl. sind u. bei 188–190° unter Zers. schm. Sie stellen das *Sulfat des Benzolazo-o-chlorphenols*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , dar. Bei Einw. von W. wird das Sulfat in Benzolazo-o-chlorphenol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt. Es sind bisher nur Hydrochloride, aber keine Sulfate von Oxyazoverbb. beschrieben worden. Auch aus anderen Chinonen können in gleicher Weise entsprechende Sulfate dargestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 816–22. Mai. Columbus. Chem. Lab. of the Ohio State Univ.) ALEXANDER.

J. Pollak u. H. Feldscharek, *Über Alkylwanderung bei der Destillation von Äthersäuren*. Veranlaßt durch die Beobachtung von POLLACK und GOLDSTEIN

(LIEBIGs Ann. 351. 161; C. 1907. I. 1118. 1324), daß bei der Dest. der Nitrotrimethylpyrogallalcarbonensäure kein Nitropyrogallooltrimethyläther, sondern neben anderen Zersetzungsprodd. der Methylester der S. entsteht, stellten sich die Vf. die Aufgabe, durch das Studium ähnlich konstituierter Äthersäuren festzustellen, ob diese durch den Austritt eines Alkyls aus einem zweiten Molekül bewirkte Esterifikation an die Anwesenheit, bezw. Stellung der Nitrogruppe gebunden ist, oder, falls sie davon unabhängig sein sollte, inwieweit sie von der Zahl und Stellung der Methoxylgruppen im Molekül beeinflußt wird. Die Vers. ergaben, daß die Anwesenheit der Nitrogruppen die Zers. der betreffenden S. begünstigt und gleichzeitig die Esterbildung beschleunigt, daß aber diese Esterifikation auch bei der Dest., bezw. fortgesetzten Erhitzung von analogen Äthersäuren erfolgt, die keine Nitrogruppe enthalten.

Aus den SS., die  $\text{NO}_2$ -Gruppen enthalten, entstehen die Ester nur im Vakuum bei gleichzeitiger Abspaltung von  $\text{CO}_2$ , u. meist völliger Zers. der nicht esterifizierten Anteile; bei der Dest. unter Atmosphärendruck zerfallen die wahrscheinlich intermediär gebildeten Ester sofort wieder. Die Zers. unter Esterbildung ist bei der Nitrotrimethylgallussäure ( $\text{NO}_2$ -Gruppe in o-Stellung zu  $\text{CO}_2\text{H}$ ), ebenso bei der Dinitroanissäure (beide  $\text{NO}_2$ -Gruppen in m-Stellung zu  $\text{CO}_2\text{H}$ ) eine sofortige. Andererseits scheint eine große Zahl von Methoxylgruppen die Esterbildung zu begünstigen, da der entsprechende Destillationsanteil bei der Nitrotrimethylgallussäure eine weit größere Esterausbeute lieferte. Das Verhalten der Di- u. Mononitroanissäure zeigt, daß die Anwesenheit einer größeren Zahl von Nitrogruppen bei gleicher Stellung den Zerfall des Säuremoleküls unverhältnismäßig stark beschleunigt. — Im Gegensatz zu den nitrierten Äthersäuren erwiesen sich die keine  $\text{NO}_2$ -Gruppen enthaltenden Methoxysäuren als im Vakuum unzers. flüchtig. Bei Dest. unter Atmosphärendruck (eventuell nach längerem Erhitzen unter Rückfluß) erfolgte hingegen stets Zers., bezw. Umwandlung. Um den Einfluß der Stellung der Methoxylgruppe nachzuweisen, wurden die 3 Monomethoxybenzoesäuren untersucht. Die Esterbildung geht am raschesten und in bester Ausbeute bei o-Stellung der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe vor sich, während bei m- oder p-Stellung diese Umwandlung sehr langsam u. in sehr geringem Maß erfolgt. Die m-Methoxybenzoesäure ist noch beständiger als die p-Verb. Bei der o-Methoxybenzoesäure erfolgt neben der dimolekularen B. des Ätheresters auch die monomolekulare eines Oxyesters, indem die Methylgruppe innerhalb des Moleküls vom Hydroxyl- zum Carboxylrest wandert. Ein Vergleich zwischen Methylsalicylsäure und Trimethylgallussäure zeigt, daß die o-Stellung des Methoxyls weit mehr als die große Zahl von nicht o-ständigen  $\text{OCH}_3$ -Gruppen die Esterbildung beschleunigt, daß aber die Ausbeute an dem durch dimolekulare Rk. entstandenen Ester durch die größere Zahl gesteigert wird.

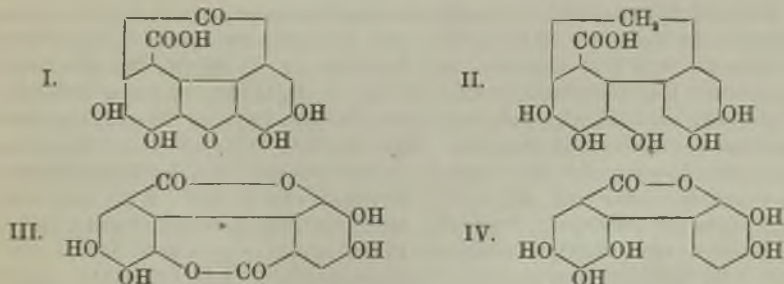
Das Entmethylierungsprod. kann bei den Monomethoxybenzoesäuren, sobald mit der Wanderung des  $\text{CH}_3$  zugleich  $\text{CO}_2$ -Abspaltung erfolgte, nur Phenol sein, und dieses wurde in allen Fällen auch in geringer Menge nachgewiesen. Bei den anderen untersuchten SS. sind die in Alkali l. Destillationsprodd. noch größtenteils unaufgeklärt. Dinitroanissäure liefert Dinitro-p-oxybenzoesäure, Nitroanissäure wahrscheinlich o-Nitrophenol.

Zur Darst. der Nitrotrimethylgallussäure geht man aus vom Gallussäureäthylester. Dieser gibt mit Dimethylsulfat und  $\text{KOH}$  *Trimethylgallussäureäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ; weiße Blätter (aus wenig verd. A.), F. 53—57°; unl. in W. durch Nitrierung nach HAMBURG (Monatshefte f. Chemie 19. 599; C. 99. I. 425) entsteht *Nitrotrimethylgallussäureäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_4(\text{OCH}_3)_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 68—70°), aus dem man durch Verseifung die *Nitrotrimethylgallussäure*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_4(\text{OCH}_3)_3\text{CO}_2\text{H}$ , erhält; Krystalle aus verd. A.), F. 164°; wl. in h. W. u. Bzl., ll. in A. und Ä. — Bei der Vakuumdest. (17 mm) spaltet die S. bei



ca. 150° ziemlich heftig CO<sub>2</sub> ab und liefert bei 212—217° ein zähes, dunkelgelbes Destillat, dessen alkaliunl. Teil (23,30% des Ausgangsmaterial) *Nitrotrimethylgallussäuremethylester* ist. Das in Alkali lösliche Prod. (ca. 5% des Ausgangsmaterials) ist ein bald erstarrendes, dunkles Öl von intensivem Teergeruch. — *Dinitroanisäure* gibt bei 12 mm u. 135—202° unter lebhafter Abspaltung von CO<sub>2</sub> ein zähes, dickflüssiges Destillat, aus dessen alkaliunl. Teil (22% der S.) *Dinitroanisäuremethylester*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), isoliert wurde; gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 55—61°. Die alkal. Lsg. enthält *Dinitro-p-oxybenzoesäure*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)CO<sub>2</sub>H; dunkelgelbes Pulver (aus verd. A.), zers. sich bei 230—240°. — *Nitroanisäure* zers. sich bei Atmosphärendruck so weitgehend, daß keine faßbaren Prodd. isoliert werden können, destilliert dagegen in sehr gutem Vakuum nahezu unzers.; bei schwächerem Vakuum u. Erhitzung unter Rückfluß erhält man ein teilweise in Alkali unl. Destillat, dessen Menge mit steigender Temperatur rasch abnimmt. — *Nitroanisäuremethylester*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)(OCH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), F. 109—110° (aus verd. A.). Aus dem alkalilösl. Teil konnten in einzelnen Fällen gelbliche Nadeln isoliert werden, wahrscheinlich o-Nitrophenol. — *Trimethylgallussäure* wurde bei Atmosphärendruck 4 1/2 Stde. unter Rückfluß bis 215° erhitzt (schwache CO<sub>2</sub>-Abspaltung), dann bei 15 mm Dest. (170—195°); in Alkali unl. *Trimethylgallussäuremethylester*, F. 81°; alkalilösl. ca. 10%. — *Methylsalicylsäure* geht im Vakuum selbst nach andauerndem Erhitzen unzers. über, zers. sich aber bei Atmosphärendruck weitgehend; das alkaliunl. Dest. ist ein Gemisch von Salicyl- und *Methylsalicylsäuremethylester*, der in Alkali l. Teil enthält Phenol u. unzers. Methylsalicylsäure. — *m-Methoxybenzoesäure* gibt nach 18-stdg. Erhitzen unter Atmosphärendruck bis ca. 240° etwa 17% *m-Methoxybenzoesäuremethylester*. — Aus *Anissäure* entsteht hauptsächlich Anisol und wenig *Anissäuremethylester*, F. 45°. (Monatshefte f. Chemie 29. 139—55. 21/3. 1908. [21/11.\* 1907.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)  
HÖHN.

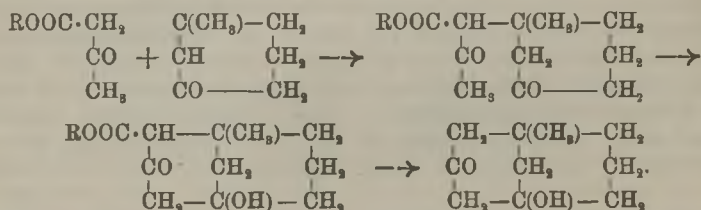
M. Nierenstein, *Über Glaukohydroellagsäure*. Während die von BARTH und GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1237 [1879]), sowie von GOLDSCHMIDT und JAHODA (Monatshefte f. Chemie 13. 51; C. 92. I. 777) vorgeschlagene Ellagsäureformel I. die B. von Glaukohydroellagsäure II. bei der Reduktion zuläßt, ist



dies bei der Annahme der Ellagsäureformel III. von GRAEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 212; C. 1903. I. 456) ausgeschlossen. Vf. hat in der Voraussetzung, daß die Reduktion möglicherweise im Sinne der beim Tannin beobachteten Richtung, d. h. unter B. von Leukotannin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 77; C. 1908. I. 824) verlaufe, die Glaukohydroellagsäure einer näheren Unters. unterworfen und gefunden, daß sich bei der Reduktion von *Ellagsäure* mit *Natriumamalgam* nur *Pentaoxydiphenylmethylolid*, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, (IV.) (vgl. PERKIN und NIERENSTEIN, Journ. Chem. Soc. London 87. 1420; C. 1905. II. 1589), bildet, so daß die Glaukohydro-

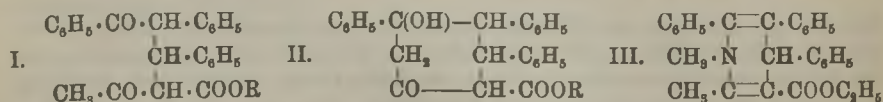
ellagsäure zu streichen ist. — *Pentabenzoyloxydiphenylmethyloid*,  $C_{18}H_{10}O_7(C_7H_5O)_5$ , B. beim Benzoylieren mit Benzoylchlorid in Pyridinlsg., farblose Schuppen aus A. und Nitrobenzol, F. 260—262°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1649—50. 23/5. [8/5.] Liverpool. University.) BUSCH.

Paul Rabe, *Zur Kenntnis der 1,5-Diketone*. (Dritte Mitteilung.) *Über die Umlagerung von 1,5-Diketonen in cyclische Ketonalkohole und über die Synthese bicyclischer Ketonalkohole mit Brückenbindung*. (Forts. von LIEBIG'S Ann. 332. 1; C. 1904. I. 1563.) Vf. hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 225; C. 1903. I. 514; 1904. I. 1605) gefunden, daß die 1,5-Diketone durch eine große Neigung zur intramolekularen Aldolkondensation ausgezeichnet sind u. sich infolge dessen zum Aufbau bicyclischer Systeme mit sogen. Brückenbindung eignen. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die betreffenden Resultate der bisherigen Arbeiten. Die neue Methode zur Synthese bicyclischer Ketonalkohole mit Brückenbindung zerfällt in drei Phasen: 1. Durch Anlagerung von Acetessigester an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Cyclohexenone entstehen (semicyclische) 1,5-Diketone, die das eine Carbonyl im Binge, das andere in der Seitenkette enthalten. 2. Diese lagern sich unter B. einer „Brücke“ um. 3. Die aus dem Acetessigester stammende Carbäthoxylgruppe wird eliminiert:



Die entstehenden bicyclischen Ketonalkohole sind im Gegensatz zu den einfachen monocyclischen außerordentlich beständig.

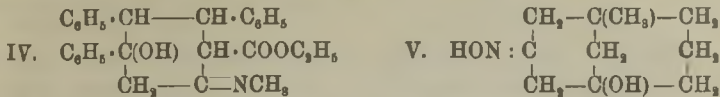
Experimenteller Teil. I. Über die Umlagerung des Desoxybenzoinbenzalacetessigesters in einen cyclischen Ketonalkohol. (Gemeinsam mit Richard Ehrenstein) *Desoxybenzoinbenzalacetessigester* ( $\alpha$ -Acetyl- $\beta,\gamma$ -diphenyl- $\gamma$ -benzoylbuttersäureester),  $C_{27}H_{26}O_4$  (I.). Aus 3,9 g Desoxybenzoin u. 4,4 g Benzalacetessigester in 9 ccm absol. A. mit 0,4 g Na in 15 ccm A. bei gewöhnlicher Temperatur. Das entstehende weiße Na-Salz,  $C_{27}H_{25}O_4Na$ , wird mit eiskaltem A. und eiskalter verd.  $H_2SO_4$  geschüttelt und die äth. Lsg. bei 18—20° im Vakuum eingedunstet. Zähes, gelbliches Öl. Gibt mit  $FeCl_3$  Violettfärbung. Lagert sich beim Stehen langsam, bei Ggw. von A. schnell um zu *3,4,5-Triphenylcyclohexanol-3-on-1-carbonsäureester-6*,  $C_{27}H_{26}O_4$  (II.). Krystalle vom F. 123°. Wird beim Kochen mit A. teilweise enolisiert. Die beim Schütteln mit Natriumäthylatlg. und Ansäuern mit k. verd.  $H_2SO_4$  entstehende *Enolform* bildet ein zähes Öl. — *N $\alpha$ -Dimethyl- $\alpha,\beta,\gamma$ -triphenylidihydropyridin- $\beta$ -carbonsäureester*,  $C_{18}H_{17}O_2N$  (III.). Aus 6 g



Desoxybenzoinbenzalacetessigesternatriumsalz und 2 g Methylaminchlorhydrat in alkoh. Methylaminlsg. Gelbe, amorphe M. aus A. + W. F. 88°. Beständig gegen Mineralsäuren. — *1-Methylimino-3,4,5-triphenylcyclohexanol-3-carbonsäureester-6*,  $C_{28}H_{28}O_2N$  (IV.). Aus 1,2 g Triphenylcyclohexanoloncarbonsäureester beim Stehen

mit alkoh. Methylaminlag. Weiße, amorphe M. F. 108°; ll. in A., l. in Ä., wl. in Lg. Wird durch Mineralsäuren gespalten.

II. Über bicyclische Alkoholbasen mit Brückenbindung. (Gemeinsam mit Max Jahr.) Oxime des 1-Methylbicyclo-1,3,3-nonan-5-ol-7-ons (V.). Aus 50,4 g



Methylbicyclononanolon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1671; C. 1904. I. 1606) und 45 g Hydroxylaminchlorhydrat in 425 ccm A. und 150 g 33%iger Natronlauge auf dem Wasserbad. Beim Ansäuern mit Eg. scheidet sich das  $\alpha$ -Oxim ab. Das  $\beta$ -Oxim wird durch Ausäthern gewonnen.  $\alpha$ -Oxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Krystalle aus Bzl. F. 201°; unl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf., weniger l. in Bzl. Farblose Prismen mit Krystallbenzol. —  $\beta$ -Oxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Weiße, prismatische Nadeln aus Bzl. F. 145°. — 1-Methyl-7-aminobicyclo-1,3,3-nonan-5-ol (VI.). Jedes der beiden Oxime liefert eine besondere Aminbase. —  $\alpha$ -Amin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}$ . Aus 4 g  $\alpha$ -Oxim in 200 ccm sd. A. durch Reduktion mit 6,6 g Natrium. Farblose, prismatische Nadelchen aus Bzl. F. 202—204°; ll. in W. und A., zwl. in Bzl. und Ä., swl. in Lg. Flüchtigt mit Wasserdampf. —  $\beta$ -Amin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}$ . Aus 17 g  $\beta$ -Oxim durch Reduktion mit 27,6 g Natrium. Farblose Oktaeder aus Bzl. F. 86—87°; ll. in W. Von ähnlichen Eigenschaften wie die  $\alpha$ -Base. — Derivate des  $\beta$ -amins. Chlorhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ . Farblose Nadelchen aus Aceton. F. 272—275° unter Zers.; sl. in W. — Pikrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_4$ . Gelbe Krystalle aus A. Zers. sich bei 238°; l. in A. und Ä., swl. in W. — Pikrolonat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_5$ ; swl. in A. Hellgelbe Krystalle. Zers. sich bei 285—286°. — Jodmethylat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{ONJ}$ . Mit Jodmethyl u. Natriummethylat. Farblose Krystalle aus A. Zers. sich bei ca. 278°.

1,3-Dimethylbicyclo-1,3,3-nonan-5-ol-7-on,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (VII.). Aus Dimethylcyclo-



hexanon (124 g), Acetessigester (260 g) und 1000 ccm Natriumäthylatlg. (23 g Na) beim Sieden (48 Stdn.), dann wird mit 270 g KOH in 1350 ccm W. noch 18 Stdn. gekocht. Zähes Öl.  $\text{Kp}_{9-10}$  160—205° (korr.). Scheidet allmählich Krystalle ab. Weiße Nadeln aus niedrigsd. Lg. F. 85°.  $\text{Kp}_{9-10}$  160—170°; swl. in W. Flüchtigt mit Wasserdampf; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., zwl. in Lg. — 1,3-Dimethylbicyclo-1,3,3-nonan-5,7-diol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (VIII.). Aus 18,2 g des vorstehenden Ketonalkohols in 600 ccm absol. A. durch Reduktion mit 46 g Na. Blätterige Krystalle aus Bzl. F. 195°; zll. in A., wl. in Bzl., swl. in W., Ä. und Lg. Flüchtigt mit Wasserdämpfen. — 1,3-Dimethylbicyclo-1,3,3-nonan,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$  (IX.). Aus 3 g Dimethylbicyclo-



nonanonon, 28 g Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) u. 1,6 g amorphem Phosphor im mit  $\text{CO}_2$  gefülltem Rohr bei 200° (18 Stdn.) u. dann bei 240—250° (6 Stdn.). Farblose, bewegliche Fl.  $\text{Kp}_{760}$  195—200° (korr.). — Oxime des Dimethylbicyclononanolons (X.). Aus 54,6 g des Ketonalkohols mit 45 g Hydroxylaminchlorhydrat und 48 g NaOH wie oben. Das  $\alpha$ -Oxim scheidet sich beim Ansäuern mit Eg. ab; das  $\beta$ -Oxim wird ausgeäthert. —  $\alpha$ -Oxim,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ . Farblose, prismatische Krystalle aus

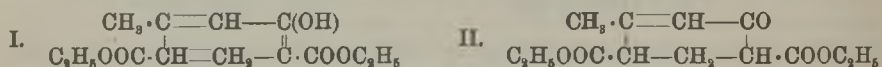


Bzl. F. 186—187° unter Zers.; ll. in A., zwl. in Ä. u. Bzl., swl. in Lg. u. W. —  $\beta$ -Oxim,  $C_{11}H_{19}O_3N$ . Leichter l. in W. Farblose Prismen (mit Krystallbenzol?) aus Bzl. F. nach dem Trocknen bei 85° 140—141°. Sehr hygroskopisch. — 1,3-Dimethyl-7-aminobicyclo-1,3,3-nonan-5-ol (XI). Jedes der beiden Oxime liefert eine



besondere Aminbase. —  $\alpha$ -Amin,  $C_{11}H_{21}ON$ . Aus 4 g  $\alpha$ -Oxim in A. durch Reduktion mit 6 g Na. Weiße Blättchen mit Krystallbenzol aus viel Bzl. F. 203—204°; ll. in A. und Ä., wl. in Bzl., swl. in W. —  $\beta$ -Amin,  $C_{11}H_{21}ON$ . Aus 18,3 g  $\beta$ -Oxim in 400 ccm A. Durch Reduktion mit 27,6 g Natrium. Weiße Nadelchen aus Bzl. F. 155°; ll. in A. u. Ä., zwl. in Bzl., swl. in Lg., l. in h. W. Flüchtig mit Wasserdampf. — Derivate des  $\beta$ -Amins. Chlorhydrat,  $C_{11}H_{21}ON, HCl$ . Hygroskopische Krystalle aus A. + Ä. Zers. sich bei 265—268°; sl. in W. und A., unl. in Ä. — Pikrat,  $C_{17}H_{24}O_8N_4$ . Gelbrote Krystalle aus A. F. 225—227° unter Zers. — Pikrolonat,  $C_{21}H_{30}O_8N_6$ . Gelbrot. Zersetzt sich bei 274—275°. — Jodmethylat,  $C_{14}H_{28}ONJ$ . Nd. aus A. + Ä. Zers. sich bei 220—223°; sl. in W. und A., unl. in Ä. (LIEBIGS Ann. 360. 265—88. 5/5. [27/1.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Paul Rabe, Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen. (4. Abhandlung.) Über die desmotropen Formen des Methylcyclohexanondicarbonsäureesters. (Forts. von LIEBIGS Ann. 342. 328; C. 1905. II. 1791.) Der Methylcyclohexanondicarbonsäureester stellt in rohem Zustande ein Öl dar, das bei langem Stehen bei 0° 15—20% einer festen Substanz abscheidet. Sowohl diese als auch der ölige Rückstand geben  $FeCl_3$ -Rk. Der feste Ester gibt ein Na-Salz, aus dem er quantitativ zurückgewonnen werden kann. Der ölige Ester kann über das Na-Salz oder durch organische Basen in den festen Ester verwandelt werden, und beide Ester geben mit Ketonreagenzien die gleichen Produkte. Danach ist der feste Ester als die Enolform (I.), der ölige Ester als das im Gleichgewicht befindliche allelo-

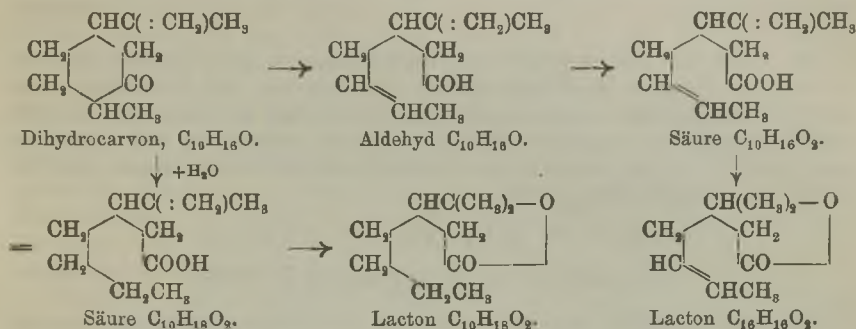


trope Gemisch der Ketoform (II.) mit der Enolform anzusehen. Die reine Ketoform ließ sich nicht erhalten. Beide Formen sd. bei der gleichen Temp., indem sich stets etwa 20% der einen Form in die andere umwandeln. Ihre Umwandlungsgeschwindigkeiten sind demnach annähernd von der gleichen Größenordnung und selbst in der Siedehitze nur klein. Es ist dies der erste Fall von bewiesener Desmotropie in Dampfform.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von D. Spence u. R. Ehrenstein.) 3-Methylcyclohexen-2-on-1-dicarbonsäureester-4,6 wurde dargestellt, indem 240 g Methylcyclohexanondicarbonsäureester und 400 ccm einer 13%igen äth. Salzlsg. 2 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen wurden. Rotbraunes Öl. — Enolform,  $C_{14}H_{28}O_6$  (I.). Farblose Nadelchen aus 60%igem A. oder aus wenig Lg. F. bei raschem Erhitzen 72°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln.  $FeCl_3$  gibt rotviolette Färbung. — Ketoform,  $C_{14}H_{28}O_6$  (II.) (gemischt mit Enolform). Hellgelbes Öl, D.<sup>20</sup> 1,1687, Brechungsexponent  $n_D^{20} = 1,4885$ , Mol.-Refr.  $M_D = 62,68$ . Beide Formen destillieren bei 17 mm Druck bei ca. 200° unter partieller Umwandlung (s. oben). Der ölige Ester verwandelt sich beim Stehen mit Piperidin oder Tripropylamin in die Enolform. — Na-Salz der Enolform,  $C_{14}H_{27}O_6Na$ . Weißes Salz, das beim Schütteln mit eiskalter verd.  $H_2SO_4$  und Ä. das Enol liefert. —

*p*-Nitrophenylhydrazon,  $C_{16}H_{15}O_6N_3$ . Aus 1,25 g Ester und 0,75 g *p*-Nitrophenylhydrazin in 35 ccm A. bei 5-tägigem Stehen. Dunkelgelb, F. 165°. — Semicarbazon,  $C_{14}H_{21}Cl_3N_3$ . Aus 1,25 g Ester, 0,55 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,45 g geschm. Natriumacetat in 6 ccm W. u. 10 ccm A. Weiße Nadeln, F. 162—164° unter Zers. (LIEBIGS Ann. 360. 289—98. 5/5. [5/3.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XII. Mitteilung. (Vergl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 179; C. 1908. I. 1460.) Carvon und Dihydrocarvon verhalten sich im Lichte verschieden; die Dihydroverb. entspricht in ihrem Verhalten den anderen Cycloketonen, das Carvon dagegen erleidet keine Hydrolyse. — I. Eine Lsg. von 300 g Dihydrocarvon, D. 0,929, Kp.<sub>760</sub> 75°, Drehungsvermögen  $-17^\circ$ , in 650 ccm absol. A. + 300 ccm W. erlitt, dem Sonnenlicht ausgesetzt, eine Hydrolyse, die, analog den Erfahrungen beim *o*-Methylcyclohexanon, dem folgenden Schema entsprechen dürfte:



Die Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  bildet eine ölige Fl. von schwachem Geruch, Kp.<sub>12</sub> 135 bis 137°, Kp.<sub>760</sub> 254,5°. Liefert beim Kochen mit  $H_2SO_4$ , mit dem gleichen Volumen W. verd., nach FITTIG und HJELT das Lacton gleicher Zus., Kp. 264—265°. Der gleichzeitig entstandene Aldehyd wurde nach ANGELI mittels PILOTYScher S. in die entsprechende Hydroxamsäure, Öl, verwandelt (Cu-Salz, grüner Nd.). Anstatt der dem Aldehyd entsprechenden S.  $C_{10}H_{16}O_2$ , ließ sich nur das zugehörige Lacton  $C_{10}H_{18}O_2$ , Öl, Kp. 226—229°, isolieren. Alle diese hydrolytischen Spaltungsprodd. des Dihydrocarvons bedürfen natürlich noch der näheren Erforschung und Begründung ihrer Konstitution. — II. Verhalten des Carvons. 700 g Carvon wurden, in dem doppelten Volumen A., verd. mit der Hälfte W., dem Sonnenlicht ausgesetzt. Dabei wurden, je nach den Versuchsbedingungen, 34—68% Harz erhalten, ferner neben unverändertem Carvon ein campherähnliches Isomeres, F. 100°, Kp. 206,5°, dessen B. wohl durch intramolekulare Polymerisation auf Kosten der beiden Doppelbindungen analog etwa der Umwandlung von Zinksäuren in Truxillsäuren zu erklären ist, nach dem Schema:

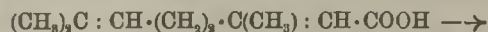


Dieses Isomere, l. in den gewöhnlichen Solvenzien, in alkoh. oder essigsaurer Lsg. gegen  $KMnO_4$  beständig, ergab in Eg. das gleiche Mol.-Gew. wie Carvon. Derivate: Oxim,  $C_{10}H_{14}NOH$ , monokline (BOERIS) Krystalle (aus PAE.), F. 126—128°.

ll. in den üblichen Solvenzien;  $a : b : c = 1,1057 : 1 : 0,6233$ ,  $\beta = 67^\circ 36'$ . Beobachtete Formen: {100} {110} {001} {201} {111}. *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{17}ON_3$ , Prismen (aus A.), F. 239°. Die Ausbeute betrug an dem Carvonisomeren etwa 6,2%, während daneben noch die B. anderer, nicht näher aufgeklärter Verbb. zu beobachten war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1928—35. 12/6. [13/5.] Bologna; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 576—82. 3/5.) ROTH-Cöthen.

Walter Noel Hartley, *Das Absorptionsspektrum des Camphers*. BALY, MARSDEN und STEWART (Journ. Chem. Soc. London 89. 966; C. 1906. II. 494) haben ein Absorptionsspektrum des Camphers beschrieben, das sich bei der Nachprüfung im wesentlichen als richtig erweist. Der Absorptionsstreifen ist aber nur in konz. Lsg. zu beobachten, so daß es erklärlich ist, daß Vf. den Campher früher (Journ. Chem. Soc. London 39. 153) für diactin gehalten hat. (Proceedings Chem. Soc. 24. 120; Journ. Chem. Soc. London 93. 961—65. Mai. Dublin. Royal College of Science.) FRANZ.

M. Tiffeneau, *Mechanismus der Ringschließung in der Geraniumsäurereihe; Synthese und Struktur des Dihydromyrcens*. Die B. von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivaten durch Isomerisierung der Geraniumsäureverbb. hat TIEMANN zu der Annahme veranlaßt, daß diese Ringschließung durch aufeinanderfolgende Anlagerung und Abspaltung von 2 Mol. W. erfolgt, während nach BARBIER und BOUVEAULT bereits eine OH-Gruppe zur Ringschließung genügt:



Die zur Ringschließung nicht verwendete OH-Gruppe könnte also mit dem H-Atom des einen oder anderen v. C-Atoms austreten und so zur B. der beiden Isomeren Veranlassung geben. Vf. hat zur Aufklärung dieser Frage die Isomerisierung der Geraniumsäurederivate studiert, bei welchen die H-Atome des \*C-Atoms durch eine oder zwei Methylgruppen substituiert sind.

I. Methylgeraniumsäurereihe; Synthese des Dihydromyrcens: Durch Kondensation des natürlichen *Methylheptenons* mit  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester oder  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthyl- oder -amylester in Ggw. von Zn oder Mg entstehen die Ester der *Oxydihydro- $\alpha$ -methylgeraniumsäure (Trimethyl-2,3,7-octen-6-ol-3-säure-1)*,  $(CH_3)_2C : CH \cdot (CH_2)_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ . Äthylester, Kp.<sub>15</sub> 145—146°, D.<sup>0</sup> 0,9694; Amylester, Kp.<sub>14</sub> 175—185° unter teilweiser Wasserabspaltung, D.<sup>0</sup> 0,953. Beide Ester gehen unter dem Einfluß von Acetylchlorid in die korrespondierenden  $\alpha$ -Methylgeraniumsäureester über; Äthylester, Kp. 239—240°, D.<sup>0</sup> 0,9259; Amylester, Kp. 275—277°, D.<sup>0</sup> 0,9134. Durch Verseifen dieser Ester gelangt man zur  $\alpha$ -Methylgeraniumsäure (*Trimethyl-2,3,7-octadien-2,6-säure*),  $(CH_3)_2C : CH \cdot (CH_2)_2 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOH$ , Kp.<sub>18</sub> 156—158°, D.<sup>0</sup> 0,964. Diese S. geht bei der langsamen Dest. unter gewöhnlichem Druck unter Verlust von CO<sub>2</sub> in das *Dihydromyrcen* von SEMMLER (*Dihydroocimen* von ENKLAAR),  $(CH_3)_2C : CH \cdot (CH_2)_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$  (*Dimethyl-2,6-octadien-2,6*), über; Kp.<sub>750</sub> 165—167°, D.<sup>0</sup> 0,7916, D.<sup>14</sup> 0,7811,  $n_D^{15,9} = 1,45102$ , Mol.-Refr. 46,97, ber. 47,27, bildet ein Tetrabromid vom F. 88°.

Bei dem Methylgeraniumsäureamylester erfolgt durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Isomerisierung nicht, wohl aber bei der Methylgeraniumsäure selbst, die in eine *cyclische Säure* vom Kp.<sub>11</sub> 155—158°, D.<sup>0</sup> 1,0071, übergeht. Letztere S. verliert bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck CO<sub>2</sub> u. bildet *Cyclodihydromyrcen* (SEMMLER), Kp.<sub>70</sub> 168—170°, D.<sup>0</sup> 0,8325, D.<sup>14,0</sup> 0,8217,  $n_D^{14,0} = 1,460$ , Mol.-Refr. 45,99, ber. 45,56, fixiert nur 2 Atome Brom.



II. Dimethylgeraniumsäurereihe: Durch Kondensation von Methylhepten mit Bromisobuttersäureäthylester erhält man den *Äthylester der Oxydihydro- $\alpha,\alpha$ -dimethylgeraniumsäure*, Kp.<sub>14</sub> 160—163°, D.<sup>o</sup> 0,9644, der unter dem Einfluß von Acetylchlorid in den  *$\alpha,\alpha$ -Dimethylgeraniumsäureäthylester*, Kp. 248—251°, D.<sup>o</sup> 0,9208, n<sub>D</sub> = 1,4609, übergeht.  *$\alpha,\alpha$ -Dimethylgeraniumsäure*, Kp.<sub>15</sub> 166—168°. Der Äthylester unterliegt in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keiner Ringschließung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1153—55. [1/6.\*])

DÜSTERBEEN.

**Samuel Shrowder Pickles**, *Die Bestandteile des Origanumöls von Cypern. Isolierung eines neuen Terpens (Origanen)*. Das goldbraune Origanumöl von Cypern färbt sich an der Luft schnell dunkel; es hat einen angenehmen Geruch, brennenden Geschmack, D.<sup>16</sup><sub>15</sub> 0,967 u.  $\alpha_D = +0^\circ 12'$  (im 1 dm-Rohr) und mischt sich mit einem oder mehr Volumen 80%ig. A. Bei der Behandlung des Öles mit einer wss. Sodalag. löst sich nur eine geringe Menge einer S. mit dem Geruch der Isobuttersäure. Aldehyde und Ketone sind nicht vorhanden. Dagegen enthält das Öl 84% Phenole, die ihm durch 5%ig. Natronlauge (2 l auf 400 g Öl) entzogen werden; das aus der alkal. Lsg. abgeschiedene Phenol erweist sich als fast reines *Carvacrol*. Dieses läßt sich aus der alkal. Lsg. ausäthern; aus der so behandelten Lsg. läßt sich durch SS. eine sehr geringe Menge eines zweiten *Phenols*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, abscheiden, das durch FeCl<sub>3</sub> rot gefärbt wird und vielleicht ein Oxymethoxycymol ist. Der neutrale Teil des Öles läßt sich bei 15 mm in 3 Fraktionen zerlegen, die bis 80° sd. enthält ein neues Terpen, Origanen genannt, Cymol und einen weiteren KW-stoff C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, die bis 125° sd. einen Terpenalkohol; aus der kleinen noch höher sd. konnte kein einheitliches Material isoliert werden. Origanen wird von den beiden anderen KW-stoffen durch weitere Fraktionierung abgetrennt.

*Origanen*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, farbloses Öl, Kp.<sub>750</sub> 160—164°, Kp.<sub>15-30</sub> 65—69°, D.<sup>16</sup> 0,847,  $\alpha_D = +1^\circ 50'$  (1 dm Rohr), n<sub>D</sub> = 1,480. — *Nitrosochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>ONCl, aus 3 ccm Origanen, in Methylalkohol und etwas Eg. gel., 4 ccm Amylnitrit und 2 ccm Salzsäure bei -10°, farblose Nadeln, F. 91—94° (Zers.), wenig beständig; gibt, in A. gel., mit Benzylamin das *Nitrobenzylamin*, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>(:NOH)·NH·C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 104—105°. — Analog entsteht das *Nitropiperidid*, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>(:NOH)·NC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, farblose Nadeln aus A., F. 198°. — *Hydrochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Cl, aus dem KW-stoff beim Einleiten von trockenem HCl in die Lsg. in Eg., farbloses Öl, D.<sup>18</sup> 0,992. — *Dibromid* entsteht bei der Einw. von Brom auf den KW-stoff, der nur 2 Br zu addieren vermag; alkoh. KOH verwandelt das Dibromid in p-Cymol. — *Hydrobromid*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Br, aus dem KW-stoff beim Erhitzen mit HBr in Eg. auf 130°, gelbes Öl. — Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwandelt Origanen in Terpinhydrat; bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd entsteht Bernsteinsäure. Diese Umwandlungen des neuen Terpens lassen sich am besten erklären, wenn man ihm die Formel des *A<sup>1,3</sup>-p-Menthadiens* gibt; nur für die B. des Terpinhydrats müßte dann eine Umlagerung angenommen werden. (Wegen eines anderen KW-stoffs dieser Formel siehe HARRIES, LIEBIGS ANN. 328. 322; C. 1903. II. 1062).

Der bei 69—80° unter 15—20 mm sd. Anteil der ersten Fraktion wurde bei gewöhnlichem Druck fraktioniert; die bei 174—176° erhaltene Fraktion wird mit Eg. gemischt und unter Kühlung mit trockenem HCl behandelt; destilliert man nun das Prod. bei 13 mm, so geht bei 70—80° p-Cymol über, das durch Oxydation zu p-Oxyisopropylbenzoesäure identifiziert wurde. Durch die Einw. von HCl auf diese Fraktion ist ein Terpendihydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>·2HCl, entstanden, dessen Stammverb. nicht ermittelt werden konnte. — Aus der zweiten Fraktion läßt sich ein dem Terpinol ähnlicher *Alkohol*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>10-15</sub> 110—120°, D.<sup>14</sup> 0,934,  $\alpha_D = -4^\circ$  (1 dm-Rohr) isolieren, der beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure in Terpinhydrat übergeht; mit Phenylisocyanat oder Phthalsäureanhydrid tritt keine Rk. ein;

ebenso erhält man durch HJ kein festes Prod. Der Gehalt des Öles an KW-stoffen beträgt 11%, an Terpenalkoholen 3,5%. (Proceedings Chem. Soc. 24. 91. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 93. 862—76. Mai. South Kensington. Imperial Inst.)

FRANZ.

**A. Engel, Über den Kongo-Kopal und über den Benguela-Kopal (weiß).**  
**I. Kongo-Kopal.** Unregelmäßige Stücke von gelblicher bis braunrötlicher Farbe, glasigem Bruch und schwach kopaivabalsamartigem Geruch, F. 105—175°, frei von N und S, l. in Ä. zu 55, in A. zu 48, in Aceton zu 28, in Holzgeist zu 33, in Amylalkohol zu 80, in Chlf. zu 24, in PAe. zu 15, in Bzl. zu 26, in A.-Ä. zu 85%, wl. in CCl<sub>4</sub> u. Terpentinöl, SZ. direkt 117,7, indirekt 124,8, VZ. k. nach 24 Stdn. 138,6, h. nach 1 Stde. 152,6, nach 2 Stdn. 149,2. Etwa 60% des fein pulverisierten Kopals lösten sich in Ä., der Rest, bis auf geringe Verunreinigungen, in Ä.-A. Die äth. Kopallsig. gab an 1%ig. Ammoniumcarbonatsig. fast nichts ab. Durch 1%ig. Sodalsig. wurden der äth. Lsg. 48—50% einer Rohsäure entzogen, die durch alkoh. Bleiacetatig. in einen l. und einen unl. Anteil getrennt werden konnte. Der ein unl. Bleisalz liefernde Anteil, die *Kongokopalsäure*, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, eine einbasische Säure, bildet ein weißes, amorphes Pulver, F. 115—118°, l. in A., Ä., Holzgeist, Amylalkohol u. Pyridin, SZ. direkt 179,2—182, indirekt 180,6—182, VZ. k. 187,6—190,4, h. 191,8—196. Die von den SS. befreite äth. Lsg. lieferte noch 3—4% äth. Öl, wasserhelle, leicht bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp. in der Hauptsache 165—168°, u. 5—6% *α-Kongokopalorenen*, eine gelbliche, zähe M., in A. und Ä. ll., in PAe. fast unl. — Die alkoh.-äth. Lsg. des in Ä. unl. Anteils wurde mit 1%ig. Kalilauge ausgeschüttelt und die resultierende Rohsäure mit Ä. behandelt, in dem sich die *Kongokopalsäure*, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O·COOH, löste. Die durch Ausschütteln der Lsg. mit Soda und Reinigen der Rohsäure über ihr Bleisalz in einer Ausbeute von 22% erhaltene S. bildet ein weißes, amorphes Pulver, F. 108—110°, l. in A., Ä. und Holzgeist, SZ. direkt 165,2—168, indirekt 168—170,8. In Ä. ungel. blieben ca. 12% *β-Kongokopalorenen*, C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, weißes Pulver, F. 175—178°, beständig gegen 1- u. 5%ig. Kalilauge, unl. in Ä. und A., ll. in Ä.-A.

**II. Benguela-Kopal (weiß).** Ziemlich unreines Gemisch heller und dunkler Stücke von verschiedener Form, F. 106—158°, l. in Ä. zu 52, in A. zu 56, in Holzgeist zu 28, in Amylalkohol zu 72, in Aceton zu 36, in Chlf. zu 35, in Bzl. zu 24, in PAe. zu 12, in Ä.-A. zu 92%, SZ. direkt 112—114,8, indirekt 117,6—120,4, VZ. k. 117,6—123,2, h. 120,4—123,2. Der in Ä. l. Anteil lieferte 43—45% Rohsäure, darunter die ein in A. unl. Bleisalz bildende *Bengukopalsäure*, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>·COOH, weißes Pulver, F. 134—136°, SZ. direkt 189—190,4, indirekt 190,4—191,8, ferner 3—4% äth. Öl, Kp. 148—155°, und 4—5% zähes *α-Bengukopalorenen*. Die alkoh.-äth. Lsg. des in Ä. unl. Anteils lieferte 22% *Bengukopalsäure*, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>O·COOH, weißes Pulver, F. 114—116°, l. in A., Ä., Chlf., Pyridin, bildet ein in A. unl. Bleisalz, SZ. direkt 172,2—173,6, indirekt 173,6—175, sowie 14—16% *β-Bengukopalorenen*, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, weißes Pulver, F. 192—196°, unl. in Ä. — Die Bengu-, Kongo- und Angokopalsäuren sind homolog. (Arch. der Pharm. 246. 293—305. 6/6. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

**James Colquhoun Irvine und David Mc Nicoll, Die Kondensation von Benzoin mit Methylalkohol.** Die weitere Unters. der bei der Darst. von Benzoinmethyläther nach dem Verf. von FISCHER entstehenden Nebenprodd. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1384; C. 1907. II. 1243) hat ergeben, daß diese ausschließlich durch die Einw. von HCl-Gas auf die methylalkoh. Lsg. von Benzoin entstehen. Die Ausbeute an denselben kann durch Anwendung eines schnellen Gasstromes bei 10° gesteigert werden. Da nun beide Verb. durch Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Dibenzoylstilben, F. 210—211°, übergeführt werden, müssen

sie Furanderivate sein. Bei dieser Rk. entsteht aber als Nebenprodukt die Verb.  $C_{34}H_{30}O_7 = C_{30}H_{21}O_4(CH_3 \cdot CO)_3$ , Krystalle aus Bzl. + Methylalkohol, F.  $292^\circ$ , welche keine Methoxylgruppen mehr enthält u. beim Erwärmen mit dem Reagens ebenfalls in Dibenzoylstilben übergeht. Hiernach erscheint die Verb.  $C_{30}H_{26}O_4$  als ein *Dimethyläther des 2,3,5-Trioxyltetraphenyltetrahydrofurans*, in dem die Methoxylgruppen vielleicht in 3 und 5 stehen (I.). Die Verbindung  $C_{30}H_{24}O_4$  muß nun eine ähnliche Konstitution haben, da sie durch HCl und Methylalkohol unter Addition von  $CH_3OH$  in  $C_{30}H_{26}O_4$  übergeht; und da sie sich gegen Brom als gesättigt erweist, muß sie  $\alpha, \beta$ -Dibenzoyl- $\alpha$ -methoxydibenzyl (II.) sein. Beide Verbb.



werden durch HJ zu Tetraphenylfuran und Desoxybenzoin reduziert; die Dest. mit Zinkstaub führt zu Stilben und Desoxybenzoin. Bei ihrer B. aus Benzoin ist Dibenzoylstilben als Zwischenprod. anzunehmen, aus dem sie durch stufenweise Anlagerung von  $2CH_3OH$  hervorgehen. (Proceedings Chem. Soc. **24**, 119. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**, 950—58. Mai. St. ANDREWS Univ. St. Salvator u. Leonard College. Chem. Research Lab.)

FRANZ.

Henry A. Miers und Florence Isaac, *Die spontane Krystallisation von Substanzen, die eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden: Gemische von Naphthalin und  $\beta$ -Naphthol* (vgl. Journ. Chem. Soc. London **93**, 384; C. 1908. I. 1763). Die Konzentrationstemperaturkurve, Überlöslichkeitskurve, für sämtliche Gemische von Naphthalin und  $\beta$ -Naphthol ist fast eine gerade Verbindungslinie der Temperaturen spontaner Krystallisation der Bestandteile. Sie liegt ungefähr um  $3^\circ$  unterhalb der Schmelzpunktskurve. Die Gefrierpunktskurve der Gemische liegt etwas oberhalb der Schmelzpunktskurve, so daß z. B. eine geimpfte Schmelze von gleichen Teilen der Komponenten bei  $102,6^\circ$  zu erstarren beginnt und unter geeigneten Bedingungen bei  $99,3^\circ$  völlig fest wird (vgl. BRUNI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 7. II. 138; C. **98**, II. 955). Naphthalin,  $\beta$ -Naphthol und ihre Mischkrystalle sind u. Mk. nicht zu unterscheiden. (Proceedings Chem. Soc. **24**, 125. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**, 927—36. Mai. Oxford. Univ.-Museum. Mineral Departm.)

FRANZ.

R. E. Lyons und G. C. Bush, *Über  $\alpha$ -Dinaphthylselenid und -tellurid.  $\alpha$ -Dinaphthylselenid*,  $(C_{10}H_7)_2Se$ . B. Ein Gemisch aus 4,5 g  $\alpha$ -Dinaphthylquecksilber (F.  $242^\circ$ ) u. 1,58 g fein gepulvertem Se erhitzt man in einem kleinen ANSCHÜTZschen Kolben im Woodschen Metallbade bei 12 mm Druck ca. 12 Stdn. lang auf  $190^\circ$ . Die Einw. entspricht der Gleichung:  $(C_{10}H_7)_2Hg + 2Se = (C_{10}H_7)_2Se + HgSe$ . Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird mit Wasserdampf dest. und aus dem Rückstande das Selenid mit Ä. extrahiert. Gelbe, glitzernde Blättchen (aus absol. A.), F.  $114^\circ$ . Der Luft u. dem Lichte ausgesetzt, zersetzt es sich (ebenso wie die nachstehend beschriebenen Selenide u. Telluride) schnell. Wird eine w. alkoh. Lsg. des Selenids mit der berechneten Menge Br versetzt, so scheidet sich nach mehrstdg. Stehen  $\alpha$ -Dinaphthylseleniddibromid,  $(C_{10}H_7)_2SeBr_2$ , in fast quantitativer Ausbeute aus. Weiße Nadelchen (aus  $CS_2$ ), F.  $183^\circ$ , l. in  $CS_2$ , Amylalkohol. Beim Kochen mit 15%ig. NaOH bleibt es unverändert, durch 25%ig. NaOH wird bei  $90^\circ$  Br abgespalten und Dinaphthylselenid zurückgebildet. Die B. eines Oxyds, wie bei den Bromiden des Diphenylselenids (KRAFFT u. VORSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2819; C. **99**, I. 145) und des Diphenyltellurids (KRAFFT und LYONS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 1770; C. **94**, II. 369) findet nicht statt. —  $\alpha$ -Dinaphthylselenid-



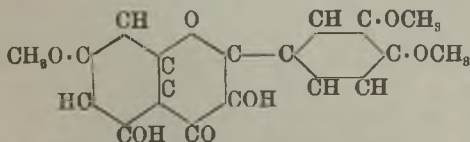
dichlorid,  $(C_{10}H_7)_2SeCl_2$ , entsteht als dicker, amorpher Nd., wenn man in eine äth. Lsg. des Selenids trocknes Chlor einleitet. Farblose Prismen (aus Xylol), F.  $130^\circ$ , unl. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg.,  $CS_2$ , Amylalkohol, ll. in Xylol.

Auf analoge Weise wie das Selenid erhält man  $\alpha$ -Dinaphthyltellurid,  $(C_{10}H_7)_2Te$ , glänzende, gelbbraune Blättchen (aus A.), F.  $126,5^\circ$ . Das Reaktionsgemisch darf nicht zu lange erhitzt werden (8 Stdn.) weil bei längerem Erhitzen ein gelbes Te-freies Nebenprod. (F. ca.  $190^\circ$ ) entsteht, das A., Ä. u. anderen Lösungsmitteln eine starke Fluorescenz erteilt. —  $\alpha$ -Dinaphthyltelluridibromid,  $(C_{10}H_7)_2TeBr_2$ , citronengelbe Körner (aus  $CS_2$ ), F.  $244^\circ$ , wl. in  $CS_2$ , unl. in Ä. —  $\alpha$ -Dinaphthyltellurid-dichlorid,  $(C_{10}H_7)_2TeCl_2$ , farblose Krystallkörner (aus Xylol), F.  $265^\circ$ , wl. in Xylol, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Auf analoge Weise, wie  $\alpha$ -Dinaphthylselenididichlorid wurden auch dargestellt: Diphenyltellurididichlorid,  $(C_6H_5)_2TeCl_2$ , lange, weiße Prismen (aus Xylol), F.  $160^\circ$ , u.  $\beta$ -Dinaphthylselenididichlorid,  $(C_{10}H_7)_2SeCl_2$ , fast farblose Blättchen (aus  $CS_2$ ), F.  $146^\circ$ .

Aus einer Zusammenstellung der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verbb. mit früher beschriebenen Sulfiden, Seleniden u. Telluriden ergibt sich, daß die FF. im allgemeinen, aber nicht immer, der Größe des Atomgewichtes entsprechen. In manchen Fällen sind die Veränderungen der FF. ganz unregelmäßig, und in einigen Fällen stehen sie in dem umgekehrten Verhältnis zueinander, wie zu erwarten wäre. So sind z. B. bei o-Tolylsulfid, -selenid und -tellurid die FF. 64, 62 u.  $38^\circ$ . Noch unregelmäßiger sind die FF. bei den Halogenadditionprodd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 831—38. Mai. [März.] Bloomington. Indiana Univ. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

A. Wunderlich, Über das Fagopyrum-Rutin. (Vgl. E. SCHMIDT, Arch. der Pharm. 246. 214; C. 1908. I. 1840.) Vf. weist experimentell nach, daß das Fagopyrum-Rutin identisch mit dem Rutin der Gartenraute ist. — Das von KÜRSTEN (Arch. der Pharm. 229. 246; C. 91. II. 136) zuerst dargestellte Benzoylquercetin krystallisiert aus h. Aceton in farblosen Nadeln vom F.  $188-190^\circ$ , die der Formel eines Pentabenzoylquercetins,  $C_{16}H_5(C_7H_5O)_5O_7$ , entsprechen. — Das nach den Angaben von WALLASCHKO (Arch. der Pharm. 242. 241; C. 1904. I. 1651) dargestellte Trimethylquercetin, gelbe Nadeln, F.  $154^\circ$ , liefert bei der Kalischmelze Phloroglucin und Protocatechusäure, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge langsam Phloroglucimonomethylether u. Veratrumsäure, so daß ihm unter Berücksichtigung der Regel von KOSTANECKI und DREHER, wonach die der CO-Gruppe v. OH-Gruppe nicht



direkt methylierbar ist, die nebenstehende Konstitution zukommen dürfte. — Diacetylderivat des Trimethylquercetins,  $C_{16}H_5(CH_3)_3 \cdot (C_2H_3O)_2O_7$ , farblose Krystalle, F.  $170-171^\circ$ . — Aus der Mutterlauge

des Trimethylquercetins ließ sich ein Monomethylquercetin,  $C_{15}H_5(CH_3)O_7 + 2H_2O$ , blaßgelbes, mikrokristallinisches Pulver, F.  $238^\circ$ , gewinnen, welches in verd.-alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  eine olivgrüne Färbung, mit Bleiacetat einen rotgelben Nd., mit konz. Kalilauge ein unl. Prod. lieferte und durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat in ein farbloses Tetraacetylderivat vom F.  $156-157^\circ$  überging. — Bei der Acetylierung durch Essigsäureanhydrid und Na-Acetat lieferte das Rutin ein amorphes, weißes Nonacetylderivat, F.  $114-116^\circ$  unter vorherigem ( $106^\circ$ ) Sintern, ll. in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. — Die Verss., das Rutin zu benzoylieren oder mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin in Rk. zu bringen, mißlingen. Ebenso wenig gelang eine Spaltung des Rutins mit Hilfe des

aus dem frischen, blühenden Kraut von *Ruta graveolens* dargestellten Enzyms. (Arch. der Pharm. 246. 241—56. 6/6. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

**A. Wunderlich**, *Notiz über die Rhamnoside von Capparis spinosa und Globularia Alypum*. Über den ersten, das Capperin-Rutin betreffenden Teil der vorliegenden Abhandlung hat bereits E. SCHMIDT (Arch. der Pharm. 246. 214; C. 1908. I. 1840) berichtet. — Das von R. TIEMANN (Arch. der Pharm. 241. 297; C. 1903. II. 514) aus den Blättern von *Globularia Alypum* isolierte *Globulariacitrin* dürfte, nach den vom Vf. erhaltenen Resultaten zu schließen, mit dem Rutin identisch sein. Neben diesem Rutin wurden in den Blättern von *Globularia Alypum* *Zimtsäure* und *Protocatechusäure* aufgefunden. (Arch. der Pharm. 246. 256—59. 6/6. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**Y. Asahina**, *Über das Sakuranin, ein neues Glucosid der Rinde von Prunus Pseudo-Cerasus Lindl. var. Sieboldi Maxim.* Zur Darst. des Sakuranins extrahierte Vf. die zerkleinerte Rinde zweimal mit sd. W. in Ggw. von etwas  $\text{CaCO}_3$ , engte den Auszug bis zur Extraktkonsistenz ein, kochte je 300 g des Extraktes mit der zehnfachen Menge W. aus, versetzte die noch über  $90^\circ$  h. Abkochung mit 50 ccm Aluminiumsubacetatlsg., filtrierte den Nd. möglichst rasch ab und ließ das Filtrat krystallisieren. Ausbeute 1—3 g Rohglucosid pro 100 g Extrakt. Feine, weiße, bitter schmeckende, wasserfreie Nadeln aus absol. A. oder mit W. gesättigtem Essigester, Zus.  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ , F.  $210-212^\circ$ , all. in  $50-60\%$  ig. A. und Pyridin, schwerer l. in stärkerem A., fast unl. in k. W. u. Ä., l. in Alkalien u.  $\text{NH}_3$  mit intensiv gelber Farbe. Aus stark verd. A. krystallisiert das Sakuranin mit 4 Mol. Krystallwasser, sintert dann bei  $190^\circ$  u. schm. bei  $207^\circ$ ; bei  $100^\circ$  wird die Verb. wieder wasserfrei. Die alkoh. Lsg. des Sakuranins lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach links ab und wird durch  $\text{FeCl}_3$  rein gelb gefärbt. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt das Glucosid intensiv braun u. löst es dann mit gelber Farbe, rauchende  $\text{HNO}_3$  färbt es anfangs schmutzig grün, weiterhin indigoblau. Wird Sakuranin mit Na-Amalgam u. W. erhitzt, die Fl. filtriert u. das Filtrat mit  $\text{HCl}$  versetzt, so entsteht ein in A. mit roter Farbe l. Nd. Bleiessig fällt die alkoh. oder wss. Sakuraninlsg. nicht. Das Sakuranin bildet ein amorphes *Tetraacetylderivat*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_{10}$ , hellgelbes Pulver, erweicht bei  $70^\circ$ , schm. bei  $80^\circ$ , ll. in A., Bzl. u. Chlf., unl. in k. W., PAe. u. k. Alkalilauge u. ein krystallinisches *Tetraacetylderivat*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_{10}$ , weißes, mikrokrystallinisches Pulver aus Chlf. + PAe., F.  $227^\circ$  unter vorherigem ( $220^\circ$ ) Sintern, zll. in Chlf., schwerer in A., Ä., Essigester und Bzn., unl. in k. Alkalilauge, färbt sich mit rauchender  $\text{HNO}_3$  erst orange-gelb, dann blau.

Beim Kochen mit  $5\%$  ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spaltet sich das Sakuranin gemäß der Gleichung:  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  in Traubenzucker und Sakuranetin. — *Sakuranetin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , farblose, geruch- u. geschmacklose Nadeln aus Bzl. oder Ä., F.  $150^\circ$ , ll. in A., Ä., Chlf., Essigester und Pyridin, swl. in sd. W., fast unl. in k. W., krystallisiert aus sd. W. oder stark verd. A. in Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, F. gegen  $70^\circ$ , ll. in Alkalien u.  $\text{NH}_3$  mit intensiv gelber Farbe. Wird durch rauchende  $\text{HNO}_3$  intensiv indigoblau, weiterhin violett gefärbt. Beim Erhitzen mit Na-Amalgam u. W. u. Ansäuern der abfiltrierten Fl. mit  $\text{HCl}$  liefert das Sakuranetin einen in A. mit roter Farbe l. Nd. Das Sakuranetin enthält eine Methoxylgruppe. — *Monobenzoylederivat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}_5$ , weißes, krystallinisches Pulver aus Chlf. + PAe., F.  $170^\circ$ , ll. in Chlf., etwas l. in w. Eg., swl. in A., Ä., Essigester und Bzn., unl. in W., und k. Alkalilauge, färbt sich mit rauchender  $\text{HNO}_3$  nach einiger Zeit hellblau. Das Acetylierungsprod. blieb eine weiche M. Durch Einw. von Brom auf Sakuranetin in Ggw. von Chlf. wurde ein in den üblichen Lösungsmitteln swl., in gelblichen Prismen krystallisierendes Bromderivat vom F.  $217^\circ$  erhalten. Bei der

Kalischmelze liefert das Sakuranetin Essigsäure, *p*-Oxybenzoesäure u. Phloroglucin, beim Kochen mit 30%ig. Kalilauge ebenfalls *p*-Oxybenzoesäure, Essigsäure (?) und ein (nicht näher charakterisiertes) Phloroglucinderivat. — Sakuranin ist den Unterss. TAKAHASHIS zufolge ein physiologisch unwirksamer Körper. — Die Rinde von *Prunus Miqueliana* Maxim. enthält kein Sakuranin. (Arch. der Pharm. 246. 259 bis 272. 6/6. [29/2.] Tokyo. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Bourdier, *Über das Verbenalin, das Glucosid der Verbena officinalis L.* (Arch. der Pharm. 246. 272—80. 6/6. — C. 1908. I. 955.) DÜSTERBEHN.

L. Marchlewski, *Über die nächsten Säurederivate der Chlorophylline.* Polemische Bemerkungen zu TSWETTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1352; C. 1908. I. 2179) Mitteilung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1858—60. 13/6. [16/5.] Krakau.) BLOCH.

Heinrich Schulze, *Über die Oxydationsprodukte des Aconins.* (Forts. von Arch. der Pharm. 244. 136. 165; C. 1906. II. 128.) Die bei der Oxydation des Aconins mittels  $\text{CrO}_3$  entstehende Base  $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{N}$ , bezw.  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_8\text{N}$ , welcher nach neueren Unterss. des Vf. die letztere der beiden Formeln zukommt, enthält noch 3  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppen und die Methylimidgruppe des Aconins. Diese Base, das Oxydationsprod. Ia, bildet ein Tetraacetylderivat und ein Jodmethylat u. reduziert in schwefelsaurer Lsg.  $\text{KMnO}_4$ . Außer dieser Base ließ sich noch eine Monocarbonsäure,  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_9\text{N}$  (Oxydationsprod. IIa), aus der Reaktionsmasse isolieren, welche ebenfalls 3  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppen und eine Methylimidgruppe enthält u. zum Oxydationsprodukt Ia vielleicht im Verhältnis von Säure zum zugehörigen Alkohol steht.

Die Oxydation des Aconins führte Vf. in der Weise aus, daß er 20 g Aconinchlorhydrat in Sulfat verwandelte, dieses in 1000 cem W. löste, je 100 cem der Lsg. mit 1 g  $\text{CrO}_3$  u. 1,5 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzte und die Fl. bis zur Grünfärbung erwärmte. Zur Isolierung der beiden Oxydationsprodd. machte Vf. die vereinigten u. mit W. verd. Fl. mit Barytwasser alkal., filtrierte den Nd. ab, säuerte das Filtrat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder schwach an, engte es auf ein kleines Volumen ein, versetzte es mit überschüss. Barytwasser, filtrierte von neuem u. schüttelte das Oxydationsprod. Ia durch Chlf. aus. Die Mutterlauge wurde hierauf mit  $\text{HCl}$  angesäuert, die Fl. eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig W. aufgenommen, zwecks Abscheidung des  $\text{BaCl}_2$  mit so viel h. absol. A. versetzt, daß die Mischung ca. 85% A. enthielt, das  $\text{BaCl}_2$  abfiltriert, das Filtrat zum Sirup eingedampft u. letzterer der Krystallisation überlassen. Die Ausbeute betrug 1 g Oxydationsprod. Ia u. 2 g Oxydationsprod. IIa. Durch Verringerung der  $\text{CrO}_3$ -Menge auf 0,25 g ließ sich die Ausbeute an Ia auf Kosten von IIa bis auf 4—5 g steigern.

*Oxydationsprod. Ia*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_8\text{N}$ : Chlorhydrat,  $[\alpha]_D = +54,37^\circ$  (1,8173 g gel. in W. ad 49,8518 g). Die aus dem Chlorhydrat durch Soda in Freiheit gesetzte Base  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_8\text{N}$  wurde als fast farblose, amorphe M., F. 157—160°, ll. in W. mit alkal. Rk., das Sulfat als schwach gelblich gefärbte, hornartige M., das Golddoppelsalz als gelbe, amorphe, in W. zll., sich beim Umkrystallisieren aus A.-Ä. zers. M. erhalten.  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_8\text{N} \cdot \text{HJ} + 3\text{H}_2\text{O}$ , weiße Nadelchen aus A.-Ä., F. 220—230°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *Tetraacetylderivat*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{O}_{13}\text{N}$ , aus dem Chlorhydrat und Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, farblose, aus derben, mkr. Prismen bestehende Nadelchen aus A., F. 233° unter Zers., ll. in Chlf. u. A., l. in Ä., swl. in W.  $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{O}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_4$ , amorphes, kanariengelbes Pulver, verfärbt sich bei 200°, zers. sich bei 209°, ll. in A. u. Aceton. — *Jodmethylat*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{O}_8\text{N}$ , fast farblose Nadelchen aus A., F. 222° unter Zers., ll. in W., swl. in A. Das korrespondierende Chlormethylat und Golddoppelsalz konnten nicht in krystallinischer Form



erhalten werden. — Bei der Oxydation mittels  $\text{CrO}_3$  lieferte das Oxydationsprod. Ia eine geringe Menge des Oxydationsprod. IIa.

*Oxydationsprodukt IIa*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}$ :  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}\cdot\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , derbe, glasglänzende Platten oder kurze Prismen aus W., beginnen sich bei  $250^\circ$  zu färben, ohne bis  $300^\circ$  zu schm., sl. in W., zwl. in absol. A., werden im Vakuum bei  $100^\circ$  wasserfrei,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +53,12^\circ$  (0,9272 g gel. in W. ad 25,7794 g). Die in W. zll. Gold- u. Platindoppelsalze konnten nur als firnisartige MM. erhalten werden. Die Darst. von Metallsalzen ist wegen der stark reduzierenden Eigenschaften der S. u. ihrer Empfindlichkeit gegen Ätzalkalien sehr schwierig.  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{13}\text{N}_2\cdot\text{Ba} + 10\text{H}_2\text{O}$ , weiße Nadelchen aus W., in der Regel aber als gelbliche, amorphe M. erhalten, l. in W. u. A. mit alkal. Rk. — Der aus dem Chlorhydrat der S., Methylsulfat und Natronlauge dargestellte *Methylester* bildete einen farblosen, in W. mit alkal. Rk. l. Firnis, sein Chlorhydrat,  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{N}\cdot\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , kurze, weiße Nadelchen, F. unscharf bei  $215^\circ$ , wasserfrei bei  $220^\circ$  unter Zers. (Arch. der Pharm. 246. 281—92. 6/6. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

## Physiologische Chemie.

Frederick Belding Power und Frank Tutin, *Die Bestandteile der Olivenblätter*. Lufttrockene Blätter von *Olea Europaea* geben bei der Behandlung mit sd. A. einen Extrakt von 30% ihres Gewichtes, wovon dann 63% in k. W. l. sind; weitere 8,7% des Extraktes lösen sich in sd. W., während die zurückbleibenden 28,3% in W. unl. sind. Der alkoh. Extrakt gibt bei der Dest. mit Wasserdampf nur eine Spur eines äth. Öles. Der in k. W. l. Anteil des Extraktes enthält große Mengen Zucker, der d-Phenylglucosazon liefert, neben Gerbstoffen u. d-Mannit; die h. wss. Lsg. scheidet beim Abkühlen nur amorphe Harze ab. Zur Aufarbeitung des in W. unl. Teiles wurde das grüne Harz nach dem Vermischen mit Sägespänen nacheinander mit PAe., A. und anderen Mitteln im Soxhlet extrahiert; nur von den beiden erateren wurden isolierbare Stoffe gel. Der PAe.-Extrakt wird in viel w. Ä. gel., aus dem sich *Pentatriacontan*,  $\text{C}_{55}\text{H}_{72}$ , Blättchen aus Essigester, F.  $74,5^\circ$ , abscheidet; nun wird die äth. Lsg. mit wss. NaOH u. W. gewaschen u. eingedampft; den Rückstand kocht man mit alkoh. KOH, verjagt dann den A., fügt W. hinzu und schüttelt die wss. Lsg. gründlich mit Ä. aus. Aus der alkal. Lsg. scheidet verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine neue *Monocarbonsäure*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3$ , farblose Blättchen aus Essigester, F.  $68-69^\circ$ , ab. Beim Einengen der äth. Lsg. scheidet sich zuerst *Hentriacontan*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ , Blättchen aus Essigester, F.  $68-68,5^\circ$ , und dann ein neuer, den Phytosterinen verwandter Alkohol ab, das *Oleasterol*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ , Nadeln aus Bzl., F.  $174^\circ$ .

Aus der bei der Extraktion des Harzes erhaltenen äth. Lsg. scheidet sich die wl. neue Substanz *Oleanol*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$ , ab, Krystalle mit  $1\text{H}_2\text{O}$  aus gewöhnlichem A., F.  $303-304^\circ$ , wl. in sd. Chlf., swl. in anderen organ. Mitteln,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +78,3^\circ$  (0,3032 g in 25 ccm Chlf.); gibt beim Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine tief orange Färbung; ist gegen Br gesättigt; enthält zwei OH, von denen eins Phenolcharakter besitzt; das dritte O steht wahrscheinlich in einer Ätherbindung, doch ist kein Methoxyl oder Äthoxyl vorhanden. — *Diacetyloleanol*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_5(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ , entsteht beim Kochen von Oleanol mit Essigsäureanhydrid, farblose Blättchen aus Essigsäureanhydrid, sl. in Chlf., wl. in Essigester, fast unl. in k. A.; es schmilzt bei ca.  $208^\circ$ , spaltet hierbei die Elemente der beiden Acetylgruppen ab und erstarrt wieder als *Verb.*  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$ , farblose Nadeln aus Bzl. + Lg., schmilzt nicht unter  $310^\circ$ ; neutral gegen Alkali; entfärbt langsam Br in Chlf. — *Monoacetyloleanol*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{62}\text{O}_4$ , aus Diacetyloleanol beim  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 85% ig. A., Nadeln aus

verd. A., F. 258°. — *Monomethyloleanol*,  $C_{32}H_{52}O_2$ , aus Oleanol, in A. gel., Natriumalkoholat und  $CH_3J$  beim Erhitzen, farblose Nadeln aus A. mit  $\frac{1}{2}C_2H_6O$ , F. 145°, nach dem Trocknen bei 120° F. 194—195°. — *Acetylmethyloleanol*,  $C_{34}H_{54}O_4$ , Blättchen aus Essigsäureanhydrid, F. 215,5°; die Acetylgruppe wird beim Kochen mit wss. A. abgespalten.

Nach weiterer Reinigung scheidet sich aus der eingeengten äth. Lsg. der neue Alkohol *Olestranol*,  $C_{25}H_{42}O_2$ , ab, harte Warzen aus Essigester, F. 217°; bildet keine kristallisierenden Derivate; ist ein niederes Homologes des Oxyphytosterins. Aus seiner äth. Mutterlauge erhält man das *Homoolestranol*,  $C_{27}H_{46}O_2$ , Krystalle aus Essigester oder Bzl., F. 210°, ein Isomeres des Oxyphytosterins,  $[\alpha]_D = +71^\circ$  (0,7216 g in 25 ccm Chlf.). Diese beiden Alkohole sind dem Oleasterol sehr ähnlich. (Proceedings Chem. Soc. 24. 117. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 891—904. Mai. London. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

### Frederick Belding Power u. Frank Tutin, Die Bestandteile der Olivenrinde.

Beim Auskochen der zerkleinerten, lufttrocknen Rinde von *Olea Europaea* mit A. erhält man einen Extrakt von ca. 30% des angewandten Materialz, wovon 61,5% in k. W. l. sind; weitere 32,3% des Extraktes sind in sd. W. l. und scheiden sich beim Abkühlen wieder ab; 6,2% sind ganz unl. in W. Der k. wss. Lsg. kann man nach dem Konzentrieren durch Ä. eine phenolartige Substanz entziehen, die durch Ausschütteln mit wss.  $Na_2CO_3$  und Ansäuern der alkal. Lsg. isoliert werden kann: *Olenitol*,  $C_{14}H_{10}O_6$ , gelbe Nadeln aus A., F. ca. 265°, wl. in W., Ä., Essigester, l. in A.; die verd., gelbliche Lsg. in W. fluoresciert blau; die Lsg. in Alkali ist intensiv gelb;  $FeCl_3$  färbt die wss. Lsg. grün. — *Acetylolenitol*, fast farblose Blättchen aus A., F. 130°. — Außerdem enthält die wss. Lsg. d-Mannit, Gerbstoffe und einen Zucker, der d-Phenylglucosazon liefert. — Aus dem in h. W. l. Anteil konnte kein einheitliches Material isoliert werden. — Der dritte, unl. Teil wird im Soxleth mit PAe. und Ä. extrahiert.

Der PAe.-Extrakt wird in Ä. aufgenommen und mit wss.  $Na_2CO_3$  geschüttelt, wobei sich ein unl. Na-Salz abscheidet, das bei der Zers. mit verd.  $H_2SO_4$  eine neue *Monocarbonsäure* liefert:  $C_{36}H_{68}O_4$  bildet farblose Blättchen aus Essigester, F. 69—70°, swl. in k. Chlf., sd. A.; ist gegen Brom gesättigt; das Na-, K- u.  $NH_4$ -Salz sind in W. unl. — *Äthylester*,  $C_{34}H_{67} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Blättchen, F. 63°. — Beim Schütteln der äth. Lsg. mit NaOH bildet sich wieder ein unl. Na-Salz der neuen *Monocarbonsäure*,  $C_{28}H_{46}O_2$ , farblose Blättchen aus Essigester, F. 79°, swl. in A.; ist gegen Br gesättigt. — *Äthylester*,  $C_{34}H_{67} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Tafeln aus Essigester, F. 66,5°. — Ferner läßt sich aus der Lsg. das kürzlich im Stamm von *Ipomoea purpurea* aufgefunden *Ipuranol* gewinnen;  $C_{22}H_{40}O_4$  bildet sehr kleine Nadeln aus A., F. 285—290° (Gasentw.), swl. in A. — *Diacetylipuranol*,  $C_{38}H_{78}O_4(COCH_3)_2$ , anstatt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Blättchen aus Essigsäureanhydrid, F. 160°. — Schließlich enthält die äth. Lsg. noch *Pentatriacontan* u. ein *Phytosterin*  $C_{27}H_{46}O + H_2O$ , Nadeln aus Essigester + verd. A., F. 136°,  $[\alpha]_D = -35,2^\circ$  (0,3965 g wasserfreier Substanz in 25 ccm Chlf.), dessen Acetat Blättchen, F. 119,5°, bildet. — Aus dem äth. Extrakt des unl. Teiles setzt sich eine neue *Monocarbonsäure*,  $C_{36}H_{70}O_2$ , ab, farblose Blättchen aus Essigester, F. 92°, Kp.<sub>15</sub> 365°; das Na-, K- und  $NH_4$ -Salz sind unl. in W. *Äthylester*, Blättchen, F. 87°. — Neben dieser S. liegt noch ein *Alkohol* vor, der auch zum Teil in Lsg. bleibt; er hat die Zus.  $C_{35}H_{68}O$  u. bildet Nadeln aus Essigester, F. 70°, Kp.<sub>15</sub> 250—290°; er bildet eine unl. Na-Verb. — Durch Schütteln der äth. Lsg. mit Ammoniumcarbonat läßt sich ein flockiges  $NH_4$ -Salz abscheiden, aus dem verd.  $H_2SO_4$  die Säure  $C_{30}H_{58}O_2$ , Blättchen aus Essigester, F. 84°, freimacht; sie ist gegen Brom gesättigt. — *Äthylester*,  $C_{30}H_{57} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Tafeln aus Essigester,

F. 75°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 117—18. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 904—17. Mai. London. The Wellcome Research Lab.) FRANZ.

**K. Andrlík und J. Urban**, *Abnormal große Rüben*. Die Unters. abnormal großer Rüben (2840—3800 g Gewicht) ergab, daß dieselben in ihrer Zus. in der Mitte zwischen normalen u. Futterrüben stehen, durch ihren geringen Zuckergehalt sich letzteren sogar nähern. Die Wurzeln waren reich an N und Asche. Von Aschenbestandteilen waren Kali, Natron u. Chlor stark vertreten. Eisenoxyd und Tonerde, auch Phosphorsäure sind in geringerer Menge vorhanden. In der Reinsache enthalten die abnormalen Rüben 1,5—2-mal mehr Natrium als Kali, während in der normalen Rübe die Menge des Kalis bis 4-mal größer als die des Natrons ist. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 493—96. Juni. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerind.)

BRAHM.

**Jaroslav Peklo**, *Histochemisches über die Lokalisation der Saccharose in der Zuckerrübe*. Auf Grund ausgedehnter Verss. mit Zuckerrüben konnte Vf. feststellen, daß die SENFTSCHE Methode (Phenylhydrazin, essigsäures Natron, Glycerin) sich sehr gut bei der mikrochemischen Unters. der Lokalisation der Saccharose verwenden läßt. Mit Hilfe dieser Methode konnte nachgewiesen werden, daß es die Siebröhren sind, welche von den Rübenwurzelzellen den größten Zuckergehalt aufweisen. Vf. glaubt zu der Annahme berechtigt zu sein, daß die Siebröhren in der Rübenwurzel hauptsächlich der Saccharoseleitung, event. nach B. der Callusplatte, der Saccharoseaufspeicherung dienen. Eine „Zuckerscheide“ im Sinne WIESNERS dürfte nicht existieren. Die Siebröhrenmerkmale in der Zuckerrübe könnten vielleicht bei der Beurteilung der Beziehungen, die zwischen der anatomischen Struktur u. dem Zuckergehalt der Rüben obwalten, ins Gewicht fallen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 153—75. Prag. K. K. böhm. Univ. Pflanzenphysiolog. Inst.)

BRAHM.

**H. C. Prinsen-Geerligs**, *Bildung von Saccharose aus Stärkemehl*. Werden die *Mangopflaume* oder der *Pisang*, zwei tropische Früchte, baumreif abgepflückt, so findet man, daß dieselben beträchtliche Mengen Stärkemehl und nur wenig Zucker enthalten; beim Nachreifen in abgepflücktem Zustande aber ändert sich die Zus. der Früchte beträchtlich, und nach einigen Tagen ist das Stärkemehl großenteils in Zucker verwandelt. Letzterer besteht zunächst aus Saccharose, geht aber später durch Inversion in Glucose und Fructose über, und diese beiden Zucker werden alsdann, besonders die Fructose, langsam verbrannt. Es wurden nun Verss. angestellt zur Entscheidung der Frage, ob die Umwandlung der Stärke in Saccharose ein Lebensprozeß der Pflanze ist, oder ob dieselbe durch ein Ferment bewirkt wird. Es zeigte sich, daß allerdings aus den Früchten ein Ferment extrahiert werden kann, welches diastatische Wrkk. ausübt, doch waren diese Wrkkg. verhältnismäßig schwache, und es wurde dabei lediglich Glucose gebildet. Ferner zeigte es sich, daß die Umwandlung von Stärke in Zucker bei den genannten Früchten nicht vor sich geht, wenn man die Früchte gegen O abschließt und in einer N-Atmosphäre aufbewahrt. Man muß hieraus schließen, daß die Umwandlung der Stärke in Saccharose beim Nachreifen von *Früchten* ein Lebensprozeß der Frucht ist. (Archief voor de Java-Suikerindustrie 1908. Nr. 5. 267—77. Sep. v. Vf.)

HENLE.

**Alois Kreidl u. Alfred Neumann**, *Zur Frage der Labgerinnung im Säuglingsmagen*. In einer früheren Arbeit war dargetan worden, daß die Frauenmilch in diesem Zustande ist, Labgerinnung einzugehen. Vf. haben in der ultramkr. Unters. des in Alkali gelösten Milchgerinnsels ein Mittel gefunden, um zu unterscheiden, ob die Gerinnung durch S. oder durch Lab verursacht war. Säuregerinnsel können



beim Abstumpfen der S. in die charakteristischen, feinen Teilchen zerlegt werden, in denen das Casein ursprünglich in der Milch vorkommt. Labgerinnsel zerfällt nicht wieder. In Übereinstimmung mit dieser Unterscheidung ist der Befund **HAMMARSTENS**, daß nur Säurecasein einer Labgerinnung fähig ist, wenn es nach erfolgter Wiederauflösung in verd. Alkali schwach angesäuert und mit Labferment versetzt wird, während analog behandeltes Labcasein keine erneute Labgerinnung mehr eingehen kann. Es zeigte sich nun, daß das Gerinnsel aus dem Magen saugender Tiere und Menschen nicht wieder in die erwähnten feinen Teilchen zerlegbar ist, woraus hervorgeht, daß die Gerinnung nicht durch S., sondern durch das Labferment bewirkt worden war. (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 133—36. [30/5.])

GUGGENHEIM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Flemming**, *Über die Arten und die Verbreitung der lebensfähigen Mikroorganismen in der Atmosphäre.* Die Atmosphäre enthält bis zu Höhen von über 4000 m lebensfähige Keime, und zwar beträgt im Durchschnitt ihre Anzahl über 500 m im l Luft 0,37, unter 500 m 12,9 Keime; viermal wurden Keime nicht gefunden. Der Gehalt an lebensfähigen Keimen in höheren Luftschichten ist vor allem von der Sonnenbestrahlung abhängig; es fanden sich bei dauernder Sonnenbestrahlung im l Luft 0,1 Keime, bei fehlender 102,6 Keime. Die Keimzahl ist auffallend groß an der unteren Wolkengrenze; sie wird in Höhen bis zu 500 m bei bedecktem Himmel in der Windrichtung auch auf große Entfernungen hinaus von dem reichlichen Keimgehalt der Großstädte beeinflusst. Unter den Bakterien- und Hefearten finden sich in höheren Luftschichten auffallend reichlich Farbstoffbildner. Auch für Mäuse pathogene Keimarten wurden in höheren Luftschichten nachgewiesen.

Im Verhältnis zu der Luft der höheren Regionen über dem Festlande ist die *Seeluft* im allgemeinen keimarm. In einer Entfernung bis zu 100 Seemeilen vom nächsten in der Windrichtung gelegenen Lande betrug die Keimzahl im l Luft 0,25, darüber hinaus 0,036. Die Seeluft enthält jedoch stellenweise bis auf Entfernungen von 400 Seemeilen vom Festlande lebensfähige Keime. Mit der Entfernung vom Festlande sowohl in vertikaler, als horizontaler Richtung findet verhältnismäßig eine Zunahme der Sproß- und Schimmelpilze und eine Abnahme der Spaltpilze statt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **58**. 345—85. Berlin. Kaiser Wilhelmsakad.)

PROSKAUER.

**Stockmeier**, *Zur Beurteilung der Bleisoldaten.* Nach einem Gutachten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes vom 17/9. 1899 fallen Bleisoldaten in bemaltem Zustande im allgemeinen nicht unter die Ziffer 2 des § 12 des Nahrungsmittelgesetzes. — Die Bemalung muß natürlich den Anforderungen des Gesetzes vom 5/7. 1887, betreffend den Verkehr mit gesundheitsschädlichen Farben entsprechen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 208—9. 15/6. [25/5.]; Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1453—54. Nürnberg.)

RÜHLE.

**N. Tiberti**, *Bakteriologische Untersuchungen über eine Fleischvergiftungsepidemie.* Vf. schildert eine durch den Genuß von Wurstwaren entstandene Gastroenteritis-Epidemie. Als Ursache wurde ein nicht sporenbildender, beweglicher Bacillus erkannt, der Kohlehydrate unter Gasentw. vergärt, kein Indol erzeugt, aber hitzebeständige Toxine (wahrscheinlich Endotoxine) enthält. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **60**. 41—49. Ferrara. Inst. f. allgem. Pathol. d. Univ.)

PROSKAUER.

**Karl Kisskalt**, *Untersuchungen über das Mittagessen in verschiedenen Wirt-*

*schaften Berlins.* Vf. konstatierte durch zahlreiche chemische Unterss. der Berliner Kost aus besseren u. geringeren (Volksküchen) Wirtschaften, daß seit den Unterss. VOITS sich zunächst eine Verbesserung der Ernährung zeigt, die etwa bis 1895 andauert, dann, trotz der Erhöhung der Preise der Portionen, eine Verschlechterung, so daß die letzten Zahlen fast ebenso ungünstig sind, wie die ersten, deren Eiweißmenge VOIT für nicht genügend erklärte. (Vgl. hierzu auch PROSKAUER u. BUCHHOLTZ, Festschr. z. 25jähr. Jubiläum d. Berliner Volksküchen 1891. 82; C. 92. I. 596.) (Arch. f. Hyg. 66. 244—71. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**M. Siegfeld, Untersuchungen über die Fettsäuren der Butter.** Bei seinen früheren Unterss. hierüber (S. 89 u. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 288; C. 1907. II. 621) hat Vf. die Annahme gemacht, daß außer der Ölsäure keine andere ungesättigte S. im Butterfett vorkomme, was nicht notwendig richtig zu sein braucht. Um also die bei den genannten Unterss. erhaltenen Werte für das mittlere Mol.-Gew. der festen nichtflüchtigen Fettsäuren u. die daraus abgeleiteten Schlüsse zu sichern, war es nötig, die ungesättigten Fettsäuren zu entfernen. Es wurde zunächst durch fortgesetztes Umkrystallisieren nach KREIS und HAFNER und nach BÖMER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 14. 90; C. 1907. II. 1096) versucht, zu einem gemischten Triglycerid zu gelangen, das natürlich die höchstmolekularen festen SS. und durch seine weitere Unters. den gewünschten Aufschluß über die Richtigkeit der erwähnten Folgerungen geben mußte. Indes gelang es hiernach nicht, eine einheitliche Substanz zu erhalten, in der Hauptsache wohl infolge der leichten Oxydierbarkeit der Ölsäure, die bei der langwierigen Arbeit des Umkrystallisierens nicht zu vermeiden ist. Auch nach dem Verf. von MUTER und DE KONINGH (The Analyst 1889. 61) — Trennung der SS. mittels ihrer Bleisalze — wurde nur eine sehr unvollkommene Trennung erzielt. Ein besseres Ergebnis gestattete das Verf. von FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 1. 390); bei Versuchen mit zwei verschiedenen Proben Butterfett wurden feste, nichtflüchtige Säuren erhalten, die nur noch 4,7, bzw. 5,4% Ölsäure enthielten, wonach sich das mittlere Mol.-Gew. der ölsäurefreien SS. zu 245,1, bzw. 243,4 berechnete. Eine dritte Probe Butterfett wurde nach dem kombinierten Verf. von MUTER u. DE KONINGH u. von FARNSTEINER untersucht; die abgeschiedenen Fettsäuren enthielten nur 3,55% Ölsäure, und das Mol.-Gew. der ölsäurefreien SS. berechnete sich zu 244,8.

Es gelingt also, die Ölsäure größtenteils von den übrigen SS. zu trennen; es bleiben bei diesem Verf. aber auch Bleisalze der gesättigten SS. in Lsg., und ohne Zweifel besitzt das myristinsäure Blei eine höhere Löslichkeit in Bzl. als das palmitinsäure; folglich müssen die gefundenen mittleren Mol.-Geww. höher sein als die berechneten (berechnet: 234,0—234,1—233,4, gefunden: 245,1—243,4—244,8), sie liegen aber noch immer zwischen den Mol.-Geww. der Myristinsäure u. der Palmitinsäure und lassen also die aus den berechneten mittleren Mol.-Geww. gezogenen Schlüsse, daß die Stearinsäure für das Butterfett von ganz untergeordneter Bedeutung, während die Myristinsäure einer seiner Hauptbestandteile ist, als im wesentlichen richtig erkennen. Das Ergebnis der Verss. zeigt ferner, daß, wenigstens in den untersuchten Proben, andere ungesättigte SS. nicht in nennenswerter Menge vorhanden sein können. Zu denselben Schlüssen über die Zus. des Butterfettes gelangen auch HEHNER und MITCHEL (Journ. Americ. Chem. Soc. 1897. 32; C. 97. I. 339) und FLEISCHMANN und WARBOLD (Ztschr. f. Biologie 50. 375; C. 1907. II. 1812). Wenn es gelingt, sicher nachzuweisen, daß Stearinsäure im Butterfett nicht vorkommt, ist es möglich, Zusätze fremder tierischer Fette zu Butterfett sicher nachzuweisen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 250—62. Juni. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE.

**A. Rosenstiel,** *Über die Rolle der Hefen und Weinstöcke bei der Bildung der Blume des Weines.* Aus den auf experimentellem Wege gewonnenen Resultaten kann gefolgert werden, daß die Substanz der Blume durch den Weinstock erzeugt wird, und daß dieser eine noch nicht isolierte *anthophore Substanz* enthält, welche ohne Zweifel bei jedem Weinstock verschieden ist. Die Natur bringt Trauben hervor, welche die anthophore Substanz in allen Lagen enthalten, dagegen erzeugt sie nur in den bevorzugten Lagen die Hefe, welche auf die anthophore Substanz zu wirken vermag. Hieraus ergibt sich, daß der Unterschied zwischen einem Edelwachstum (*grand cru*) und einem gewöhnlichen Wachstum nicht so sehr von der Qualität der Traube, als von derjenigen der Hefe abhängt, welche auf der Traube spontan wächst. Dieses gilt jedoch nur in bezug auf die Blume, denn es gibt auch Konzentrationsunterschiede, von denen der Körper des Weines abhängt. In chemischer Hinsicht dürfte die anthophore Substanz eine dem Amygdalin analoge Konstitution besitzen. — In diesem besonderen Falle wird die *anthogene Hefe* neben der BUCHNERSchen Sucrase noch ein weiteres, auf die anthophore Substanz wirkendes Enzym absondern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1224—26. [9/6.\*])

DÜSTERBEHN.

**Paul Trübsbach,** *Ein Beitrag zur Kognakfrage.* Unter der Voraussetzung, daß die Aromastoffe des Weines zumeist aus flüchtigen, verseifbaren Äthern bestehen, müssen sich diese im Weindestillat, somit auch im Kognak finden. 41 ganz verschiedene Weinproben, selbst stark gezuckerte buketarme Moselweine, enthielten neben flüchtigen SS. noch sicher analytisch nachzuweisende Mengen flüchtiger Äther, und zwar ausgedrückt durch die verbrauchten ccm Normallauge: flüchtige SS. 0,20—1,01 und flüchtige Äther 0,25—0,69 ccm n. KOH. Die aus drei dieser Weine selbst dargestellten und fünf als rein bezogene Weindestillate enthielten: flüchtige SS. 0,425—2,10, flüchtige Äther 0,90—1,90 ccm n. KOH. 9 Kognakproben des Handels enthielten demgegenüber: flüchtige SS. nur 0,00—0,20, flüchtige Äther nur 0,00—0,25 ccm n. KOH; dagegen enthielten sie nichtflüchtige Säuren 0,00—0,65 und nichtflüchtige Äther 2,1—20,85 ccm n. KOH, während die erstgenannten Weindestillate keine Bestandteile dieser beiden Arten enthielten. Diese 9 Kognakproben des Handels sind nicht einmal als Kognakverschnitte anzusehen. Die Prüfung auf flüchtige und nichtflüchtige Äther u. SS. scheint demnach einen guten Anhalt zu geben beim Nachweis grober Verfälschungen von Kognak. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 209—12. 15/6. [11/6.] Chemnitz.)

RÜHLE.

**Nic. Petkow,** *Über die Zusammensetzung einiger orientalischer Genußmittel: Bosa, Halva und Locoum.* Bosa ist ein praktisch alkoholfreies, aus Hirsenmehl dargestelltes Getränk. Nach den beigegebenen Analysen beträgt der Extraktgehalt 7,314—11,24 g in 100 ccm, und zwar 2,442—3,64 g Maltose, 3,325—4,05 g Dextrine. Die Halva ist eine feste Masse, die in der Hauptsache aus Sesamsamen und Zucker bereitet wird; sie enthält Sesamöl zwischen 20,5 und 29,68% und Zucker zwischen 46,85 u. 59,63%, neben 8,92—10,47% N-Substanz, wenig Asche und W. Das Locoum ist gleichfalls fest, wird aus Stärkekleister und Zucker in verschiedenen Verhältnissen hergestellt und enthält zwischen 92,3 u. 97,2% Trockensubstanz, von denen 56,7—77,02% Zucker sind. In der Bosa war öfters Saccharin nachzuweisen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 205—8. 15/6. [25/4.] Sofia.)

RÜHLE.

### Analytische Chemie.

**Herz,** *Die Käsewage.* Sie dient zur schnellen annähernden Best. des Fettgehaltes von Käse; ihre Handhabung wird kurz angegeben. (Milchwirtschaft. Zentralblatt 4. 275—76. Juni. München.)

RÜHLE.



**Nestor Gréhant**, *Genauere Analyse des Sumpfgases. Dissoziation mehrerer Kohlenwasserstoffe im Grisometer.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 625; C. 1907. II. 1935.) Vf. beschreibt die Analyse eines 67,7% Methan enthaltenden Sumpfgases. — Reines Methan (ohne Zusatz von O oder Luft) verdoppelt nach 500—600 Stromdurchgängen im Grisometer nahezu sein Volumen unter gleichzeitiger geringer Kohlenstoffabscheidung. Äthylen schlägt unter geringer Vergrößerung des Volumens Kohlenstoff auf den Wandungen der Röhre nieder u. scheidet einige Tröpfchen Harz ab. Acetylen entzündet sich sofort u. schlägt unter starker Volumenverminderung reichlich Kohlenstoff auf der Platinspirale und den Gefäßwandungen nieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1199—1200. [9/6.\*]) DÜSTERB.

**A. Chwala u. V. Macri**, *Über die Analyse eines Minerals, das Kupfer, Wismut, Blei, Silber, Calcium, Eisen und Quarz enthält.* Hat man das Mineral in der üblichen Weise mittels konz. HNO<sub>3</sub> u. KClO<sub>3</sub> gel., so empfiehlt es sich, eine Lsg. von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> hinzuzufügen; hierdurch werden PbSO<sub>4</sub> und CaSO<sub>4</sub> in Lsg. gehalten, und es wird verhindert, daß beim Abfiltrieren der Gangart Pb und Ca mitgerissen werden. Die Gangart wird zuerst mit einer sauren und danach mit einer ammoniakal., sd. NH<sub>4</sub>-Nitratlsg. ausgewaschen. Versetzt man das mittels HCl vom Ag befreite Filtrat mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und überschüssigem NH<sub>3</sub>, so wird lediglich Fe ausgefällt, welchen Nd. man wiederum zunächst mit einer sauren u. sodann mit einer ammoniakal. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lsg. auswäscht. Durch Ammoniumcarbonat kann man sodann das Bi niederschlagen, um schließlich Cu und Pb in der üblichen Weise voneinander zu trennen. (Moniteur scient. [4] 22. I. 372. Juni. Mailand.) HENLE.

**Marcel Delépine**, *Nachweis von Kupfer und Eisen.* Zum Nachweis dieser beiden Metalle in Mengen von Tausendstel von Milligrammen versetzt man die fragliche Lsg. mit einigen Tropfen einer verd. Lsg. eines Alkalisalzes einer Dialkylthiosulfocarbaminsäure u. schüttelt die Fl. mit etwas Ä. und einigen ccm Bzl. aus. Ä. und Bzl. müssen aus Glasgefäßen rektifiziert worden sein. Man gießt die Benzolschicht in einen Porzellantiegel ab, wiederholt, wenn die Fl. gelb gefärbt ist, die Operation noch einmal, dampft das Lösungsmittel ab, gibt zum Rückstand 2 Tropfen HNO<sub>3</sub>, trocknet den Rückstand ein und erhitzt ihn zum Glühen. Das zurückbleibende Oxyd behandelt man mit einem Tropfen HNO<sub>3</sub>; ist nur Cu zugegen, so löst sich alles auf, während bei Ggw. von Fe das Eisenoxyd ungel. bleibt. Man verd. die M. im letzteren Fall mit einigen Tropfen W., erhitzt und gießt die Kupfernitratlsg. in einen anderen Tiegel ab. Die letztere Lsg. engt man wieder ein u. behandelt den Rückstand von neuem mit dem eingangs erwähnten Reagens (intensiv gelblichbraune Färbung) oder mit einer verd. Ferrocyanalkaliumlsg., welche einen rosafarbenen Beschlag erzeugt. Das ungel. gebliebene Eisenoxyd schm. man mit einem winzigen Stück KHSO<sub>4</sub> und behandelt die erkaltete Schmelze mit 1—2 Tropfen Sulfocyanatlsg. — Man kann als Reagens auch die Lsg. eines Dialkylaminsalzes der Dialkylthiosulfocarbaminsäure verwenden, wie man sie durch Mischen von 2R<sub>2</sub>NH + CS<sub>2</sub> u. Verdünnen der Fl. mit W. oder A. auf 1% erhält. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 652—54. 5/6.) DÜSTERBEHN.

**H. D. Newton**, *Die Bestimmung von Eisen durch Kaliumpermanganat nach Reduktion mit Titansesquisulfat.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 378—80. 13/6. [12/5.]. — C. 1908. I. 2206.) BUSCH.

**Graham Edgar**, *Die Bestimmung von Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 375—77. 13/6. [12/5.]. — C. 1908. I. 2206.) BUSCH.

**Fritz Stengel**, *Zur Chloroformprüfung (Chloroformium pro narcosi) nach Pharm. Austriaca VIII.* Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu folgender Schlußfolgerung: Kein  $\text{CHCl}_3$  nach Pharm. Austr. VIII mit der D. 1,485—1,49 hält die vorgeschriebene KOH-Probe. Die Gelbfärbung des KOH wird unter allen Umständen in weniger als 12 Stdn. eintreten, weil die Pharmakopöe mit einem officinellen Kaliumhydroxyd operiert, das mindestens 90% KOH haben soll. Kaliumhydroxyd mit einem Gehalt unter 80% ist ohne Einw. auf A.-haltiges  $\text{CHCl}_3$ , oder es nimmt erst nach 8 bis 12 Stdn. eine kaum merkliche Gelbfärbung an.

Vf. bemerkt noch, daß ein weißes und reines *Kaliumhydroxyd* mit einem Mindestgehalt von 90% KOH nicht leicht herstellbar ist. Nur auf Kosten eines rein weißen Aussehens könnte man den %-Gehalt der Pharmakopöe erreichen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 46. 279—80. 23/5. Aufig. Lab. d. chem. Fabr. E. HEUER.)

HEIDUSCHKA.

**A. Frank-Kamenetzky**, *Über die indirekte Bestimmung des Alkohols auf refraktometrischem Wege.* Das Verf. der indirekten refraktometrischen Best. des A. in Maischen von WAGNER, SCHULTZE und RÜB (Chem.-Ztg. 32. 297; C. 1908. I. 1498) ist umständlicher als das Destillationsverf. und das vom Vf. vorgeschlagene refraktometrisch-aräometrische Verf. (Chem.-Ztg. 31. 791; C. 1907. II. 1022) und wegen der Unsicherheit der danach erhaltenen Werte zu verwerfen. Denn während in der Alkoholtabelle von WAGNER („Tabellen zum Eintauchrefraktometer“, Sondershausen 1907) bis etwa 50 Raum-% auf 0,1 Refraktometergrad 0,6—0,10 Raum-% A. fallen, wird die Tabelle von da ab immer unempfindlicher, die Mengen A., die 0,1 Refraktometergrad entsprechen, steigen von 0,12 bis auf 1,04 Raum-%. Wenn also schon die direkte refraktometrische Alkoholbest. zu erheblichen Fehlern führt, die durch unvermeidliche Ablesungsfehler noch erhöht werden, so muß das indirekte Verf. insbesondere bei alkoholreichen Fll. zu ganz unhaltbar hohen Unterschieden gegenüber den anderen genannten Verff. führen. Somit ist das indirekte refraktometrische Verf. der Alkoholbest. in Maischen, Bieren, Weinen, Likören u. dgl. unbrauchbar (vgl. Vf., S. 205). (Chem.-Ztg. 32. 569—70. 13/6. Weihenstephan. Brennereitechn. Inst. f. Bayern.)

RÜHLE.

**Jean Bertheaume**, *Über die Trennung des Ammoniaks und der Amine mit Hilfe von siedendem, absolutem Alkohol.* Um den Wert dieser Trennungsmethode festzustellen, hat Vf. die Löslichkeit von *Methylaminchlorhydrat*,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , und Gemischen beider in absol. A. bestimmt. Verwendet wurde ein aus Bromacetamid dargestelltes und nach den Angaben von FRANÇOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 563; C. 1907. I. 1511) gereinigtes Methylamin. 100 g absol. A. lösen bei 82° (in der Siedehitze) 23,01 g reines, bei 110° getrocknetes Methylaminchlorhydrat, bei 78,5° 1,538 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , bei 0° 0,778 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , bei 82° 25,0 g Methylaminchlorhydrat + 2,266 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , bei 0° 6,0 g Methylaminchlorhydrat + 0,650 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Sd. absol. A. löst also aus einem Gemisch von Methylaminchlorhydrat und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  die beiden Salze im Verhältnis von 11 : 1; beim Erkalten der Lsg. kristallisiert ein Salz mit 8,50%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus.

Aus diesen Best. ergeben sich für die Praxis folgende Resultate. 1. Wird eine gesättigte, wss. Methylaminchlorhydratlsg. bei 15° mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesättigt, so resultiert ein Salz mit 9,2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . — 2. Wird ein nach den Angaben von BROCHET u. CAMBIER dargestelltes, rohes Methylaminchlorhydrat mit sd. absol. A. behandelt, so kristallisiert aus der h. alkoh. Lsg. ein Salz mit 10,8%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus. — 3. Sd. absol., mit reinem Methylaminchlorhydrat und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesättigter A. scheidet beim Erkalten ein Salz mit 8,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ab. Diese Resultate stehen also im Widerspruch mit der allgemeinen gültigen Annahme, daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in einer gesättigten, wss. oder alkoh. Methylaminchlorhydratlsg. unl. sei. Ein durch Behandlung mit sd. absol. A.

gereinigtes Methylaminchlorhydrat enthält mindestens 8,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1215—17. [9/6.\*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 8—13. 1/7.)

DÜSTERBEHN.

Vladimir Staněk, *Über die Reduktion des Kupferoxyduls bei der Bestimmung des Invertzuckers*. Bei Benutzung der von ANDRĚK u. HRANIČA (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 21. 216; C. 98. I. 275) empfohlenen Methode zur Reduzierung des Kupferoxyduls mittels Methylalkohol empfiehlt Vf., an Stelle der Platin-Goochtiiegel Kupfer- oder Porzellantiegel, die eine Einlage einer ganz feinen Kupferdrahtnetzscheibe haben. Die Reduktion geschieht ebenfalls durch Einbringen des erhitzten Tiegels in eine Methylalkoholatmosphäre. Bei Benutzung 60—70%igen Methylalkohols ist das reduzierte Cu frei von Kohlenstoff. Kupferne Goochtiiegel sind von den Firmen F. HUNĚK, ferner KAPPUS & Co. in Prag zu beziehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 497—99. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerind.) BRAHM.

O. Wenglein, *Die Beziehungen des Stärkegehaltes der Gerste zu deren Proteingehalt und Korngröße*. Unterss. zahlreicher Gersten verschiedener Herkunft bestätigen die von WICHMANN (Die Brau- u. Malzindustrie 1908. 56) ausgesprochene Regel, daß der Stärkegehalt mit dem Körnergewicht steigt und fällt. Dagegen ergibt sich entgegen den Annahmen WICHMANNs, daß ein Zusammenhang zwischen mittlerem Stärkegehalt und mittlerem Proteingehalt des Gerstenkorns nicht existiert. — Bei dem vom Vf. angegebenen Verf. der Stärkebestimmung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Wchschr. f. Brauerei 31. 53; C. 1908. I. 1094) empfiehlt es sich, zur Entfärbung des Filtrats statt der vorgeschriebenen 5 ccm 4%ig. Phosphorwolframsäurelsg. doppelt soviel zu nehmen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 257—61. 12/6. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) MEISENHEIMER.

F. Utz, *Über die Verwendung des Refraktometers zur Bestimmung der Trockensubstanz und des spezifischen Gewichts des Honigs*. Es wurden vergleichende Bestst. der Refraktion verschiedener Honigproben und ihrer D.D. ausgeführt; mittels der D. wurde aus der Tabelle von WINDISCH der Trockensubstanz-, bezw. der Zuckergehalt ermittelt und mittels der Refraktion der gleiche Wert aus der erweiterten Tabelle von TOLMAN und SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1476; C. 1906. II. 1869) entnommen. Die nach beiden Verf. erhaltenen Werte stimmen gut überein, nur in einzelnen Fällen ergab die Refraktion einen höheren Wert, wohl infolge Anwesenheit stärker brechender Körper im Honig. Die Bestimmung der Refraktion geschieht in einem ABBÉschen Refraktometer bei 20°; kandierter Honig muß vorher vorsichtig erwärmt werden. Der höchste beobachtete Brechungsindex war 1,4958, entsprechend 82,1% Trockensubstanz, der niedrigste war 1,4788, entsprechend 75,5% Trockensubstanz. Zeigt ein Honig einen Brechungsindex von unter 1,4775, so ist der nach den „Vereinbarungen“ zulässige höchste Wassergehalt von 25% (entsprechend der D. 1,11 der wss. Honiglsg. 1 : 2) überschritten. Vf. empfiehlt das refraktometrische Verf. als Vorprüfung für die Best. des Gehaltes von Honig an Trockensubstanz und an W. und gibt eine Tabelle, die aus dem Brechungsindex bei 20°, innerhalb der Werte von 1,4200—1,5176, sofort den Gehalt an diesen beiden Bestandteilen entnehmen läßt. Da nach TOLMAN u. SMITH (l. c.) die verschiedenen Zuckerarten bei gleicher Konzentration keine wesentlichen Verschiedenheiten in der Refraktion zeigen, mit Ausnahme des Dextrins, so ist diese Tabelle auch zur Unters. anderer Zuckerlsgg. zu verwenden. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1319—21. 12/6. [7/2.] München.) RÜHLE.

A. Burr, F. M. Berberich und Fr. Lauterwald, *Untersuchungen über Milchserum*. Nach eingehender Besprechung der hierüber vorliegenden Literatur werden



die Ergebnisse der eigenen Verss. über I. Das spezifische Gewicht der Sera von Vollmilch, Rahm und Buttermilch mitgeteilt. Zu einem Teil der Verss. wurde die Vollmilch, der aus ihr gewonnene Rahm und die nach dem Verbuttern des letzteren verbleibende Buttermilch in völlig rohem Zustande verwendet; zu einem anderen Teil der Verss. gelangten sie nur in pasteurisiertem Zustande zur Verwendung; ein weiterer Teil der Verss. wurde mit roher Vollmilch und pasteurisiertem Rahm ausgeführt. In einigen Fällen wurde auch die beim Zentrifugieren gewonnene Magermilch mit in die Unters. einbezogen. Bei den Verss. mit rohen Materialien wurde so verfahren, daß die Vollmilch vor dem Zentrifugieren auf 35° angewärmt (in einigen Fällen ebenso wie der Rahm mit 8% Meiereisäureweckers versetzt) und davon 3 Flaschen entnommen wurden, von denen die eine zur Gewinnung des Spontanserums, mit wenig Reinkultur versetzt, im Brutschrank aufbewahrt wurde, während die beiden anderen Flaschen zur Bereitung des Essigsäure- und des Labserums dienten. In gleicher Weise wurde die Magermilch behandelt. Vom Gesamtrahm und der Buttermilch wurden ebenfalls 3 Proben zur Darst. der 3 Sera entnommen; zur Herst. des Essigsäureserums wurde süßer Rahm mit Meiereisäurewecker versetzt, um dieses Serum mit dem aus butterreifem Rahm unter sich, sowie mit dem Buttermilchserum vergleichsfähig zu erhalten. Zur Herstellung der Spontansera wurden die Vollmilch, Magermilch oder Rahm in Reinkulturenflaschen nach Impfung mit wenig Reinkultur bis zum nächsten Tage im Brutschrank oder bei Zimmerwärme aufbewahrt. Die Essigsäuresera wurden anfangs durch Zusatz von 0,4 ccm Eg. auf 100 ccm des auf 60—65°, später nur auf 40° erwärmten Ausgangsmaterials gewonnen, zumeist jedoch durch Zusatz von 2 ccm 20%ig. Essigsäure auf 100 ccm des auf 40° erwärmten Ausgangsmaterials. Stets wurde im Gegensatze zu REICH (Milch-Ztg., Bremen 1892. 21. S. 274) und zu RADULESCU (Ref. Molkerei-Ztg., Hildesheim 1890. Nr. 27. S. 318) dahin gestrebt, kein Albumin auszufallen. Die Labsera wurden durch Hinzugabe einer Messerspitze voll Pulverlab zu dem auf 35° erwärmten Ausgangsmateriale und etwa  $\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkenlassen des Enzyms hergestellt.

Die Ergebnisse der ausführlichen Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, sind: 1. Die Essigsäuresera zeigen die höchste D., die Labsera die niedrigste; die D. der ersteren beträgt im Mittel etwa 0,8 Spindelgrade mehr als die der Spontansera. Die Essigsäuresera sind fettreicher als die entsprechenden Spontan- und Labsera. Lab ist als Fällungsmittel bei gewöhnlicher Milch wenig, bei pasteurisierter Milch völlig ungeeignet. — 2. Es ist ohne Einfluß auf die D. des Spontanserums, ob es bei Zimmerwärme oder im Brutschrank gewonnen wurde. — 3. Die D. des Spontanserums pasteurisierter Milch ist im Durchschnitt 0,4 Spindelgrade niedriger als das der gleichen Milch im rohen Zustande. — 4. Bei Verarbeitung von roher Vollmilch oder rohem Rahm sind die D.D. der Spontansera von Rahm und Buttermilch gleich der D. des Vollmilchserums. Kommen dagegen Vollmilch oder Rahm pasteurisiert zur Verwendung, so sind die Sera der Vollmilch, des Rahms und der Buttermilch voneinander verschieden. — 5. Einem Zusatze von je 5 Teilen W. zu je 100 Teilen reifem Rahm oder je 100 Teilen Buttermilch entspricht ein Rückgang der D. des Spontanserums um 1,53, bezw. 1,4 Spindelgrade gegenüber der D. des Spontanserums der Ausgangsvollmilch. — 6. Die Dichte des Serums reiner, natürlicher Mischmilch sinkt nicht unter 1,0260.

II. Aschengehalt der Sera. Handelt es sich um Milch unbekannter Herkunft oder um ältere Milch, so kann ein Rückgang der D. des Spontanserums außer auf Wässerung auch auf einer natürlichen Zers. der Milchbestandteile beruhen; es kann dann der Aschengehalt des Serums zur Entscheidung der Frage, ob Wässerung vorliegt oder nicht, herangezogen werden. Nach den bis jetzt hierüber vorliegenden

wenigen Unterss. scheint der Aschengehalt der Spontansera von Mischmilchen im Mittel 0,8% zu betragen und kaum unter 0,75% herunterzugehen.

III. Brechungsvermögen der Sera. Es scheint bei reiner Milch nicht unter 8,0 Skalenteile des WOLLNYSchen Refraktometers für Milchfettbestat. zu betragen, und es entspricht bei gewässertter Milch ein Gehalt von 10 Teilen zugesetztem W. in 100 Teilen Milch einem Rückgange im Lichtbrechungsvermögen des Serums von etwa 1,0 Skalenteil. Auf die eingehende Zusammenstellung der hierüber bereits vorliegenden Literatur, sowie auf die Einzelheiten der Verss. der Vf. zu II. und III. sei verwiesen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 145—56. April. 210—37. Mai. 262—75. Juni. Kiel. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

Siegfried Oppenheimer, *Weiteres zur Schardingerschen Reduktionsprobe.* (Vgl. SMIDT, Hygien. Rdsch. 14. 1137; Arch. f. Hyg. 58. 313; C. 1905. I. 278; 1906. II. 1655; BRAND, Münch. med. Wechschr. 54. 821; C. 1907. II. 85; SELIGMANN, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 52. 161; 58. 1; C. 1906. I. 772; 1908. I. 151.) Vf. hat die BRANDSchen Verss. wieder aufgenommen und sich davon überzeugt, daß auch die 70°-Rk. mit dem SCHARDINGERSchen Reagens (FM-70°) nicht nur in der frischen unzers Milch vorkommt. *Milch*, die 24 Stdn. bei 22° gestanden hatte, gab in einer Reihe von Fällen eine prompte FM-70°-Rk. Die Beobachtung SELIGMANNs, daß die Geschwindigkeit der FM-70°-Rk. in Milch, welche bei 37° gehalten wird, sogar zunehmen kann, wird vom Vf. ebenfalls bestätigt. In der heutigen Form ist deshalb diese Rk. noch nicht geeignet, um unzweideutig über den Zersetzungsgrad einer Milch Aufschluß zu geben (cf. auch SELIGMANN). Hingegen wurde nie in gekochter und wieder beimpfter Milch eine typische FM 70°-Rk. festgestellt. Daher stimmt Vf. der Ansicht SELIGMANNs nicht zu, daß die in frischer, steriler oder fast steriler Milch eintretende FM-Reduktion bakterieller Natur sei. Zwischen Keimzahl und Reaktionsgeschwindigkeit bei 70 u. bei 50° besteht nicht der geringste Parallelismus. Der in frisch ermolkeuer Milch vorhandene Reduktionsstoff hat mit den Milchbakterien nichts zu tun; dieser originäre Reduktionsstoff, den SMIDT *Aldehydkatalase* genannt hat, ist von den direkten oder indirekten bakteriellen Reduktasen streng zu unterscheiden. (Arbb. a. d. Kgl. Inst. f. experim. Therap. zu Frankfurt a. M. 1908. 75—78. Juni. Bakter.-hyg. Abt.) PROSKAUER.

Otto Pankrath, *Die Ausbeute im Laboratorium und im Großen.* Der Grund für den Einfluß der BALLINGSchen Tabelle auf die Resultate der *Malzuntersuchung* nach den verschiedenen Methoden liegt darin, daß man bei der Proportionalitätsmethode Würzen von 7,5—8,5% Extraktgehalt nach BALLING erhält, während bei der Zweifiltrations- u. Auswaschmethode Würzen von nur 3—4% zur Best. kommen. Nach einem vom Vf. ausgearbeiteten Verf. und mit Hilfe eines kleinen, im Original abgebildeten App. gelingt es nun, auch nach dem *Auswaschverfahren* hinreichend konz. Würzen zu erhalten. In der Tat werden dann mit ungekochter Maische aus Grobschrot die nach der Proportionalitätsmethode gewonnenen Resultate erreicht, bezw. sogar etwas überschritten, während sie mit gekochter Maische sowohl aus Grobschrot wie aus Feinmehl etwa um 0,5% hinter dem Werte der Proportionalitätsmethode zurückbleiben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 221—25. 22/5. 233 bis 235. 29/5. Frankfurt a/M. Brauerei Henninger.) MEISENHEIMER.

Hans Nietschmann, *Ein kleiner Beitrag zur Malzanalyse.* Vf. weist darauf hin, daß zwecks Erzielung genauer Resultate beim Eichen der für die Malzanalyse nötigen Pycnometer und Wasserschalens die vorgeschriebene Temp. von 17,5° genau eingehalten werden muß. (Wechschr. f. Brauerei 25 351—52. 6/6. Halle a/S. Malzfabrik REINICKE & CO. u. Caramel- u. Farbmalzfabrik.) MEISENHEIMER.

**Friedr. Obermayer und Hugo Popper, Über den Nachweis von Gallenfarbstoff und dessen klinische Bedeutung. I. Im nativen Harn.** Die Schwierigkeit des Nachweises von Gallenfarbstoff im Harn liegt darin, daß im Harn andere, die Farbstoffrkk. deckende Subst. vorhanden sind. Vf. kritisieren die verschiedenen Verfahren. Das BOUMASche Calciumchloridverfahren (Dtsh. med. Wochenschr. 28. 48; 30. 881) läßt sich dadurch verbessern, daß man die Rk. vorher nicht mit  $\text{NH}_3$  abstumpft, sondern größere Mengen von  $\text{CaCl}_2$  zusetzt, wodurch die Ausfällung anderer Farbstoffe vermieden werden kann. Es werden 50%ige Lsgg. von  $\text{CaCl}_2$  verwendet, von denen so lange zugesetzt wird, bis ein feinflockiger Nd. entsteht. Der Nd. wird im OBERMAYERSchen Reagens und A. gel. und nach HAMMARSTEN geprüft. — Zum sicheren Nachweis eignet sich die sogen. Jodsalzschichtprobe; als Reagens dient eine Lsg. von 75 g NaCl, 12 g Jodkalium, 3,5 ccm 10%ige Jodtinktur in 625 ccm W. u. 125 ccm 95%igem A. (Pharm. Post 1890. Nr. 43; C. 91. I. 272.) Mit Hilfe dieser Rk. läßt sich im n. Menschenharn regelmäßig Gallenfarbstoff nachweisen. Die Menge desselben schwankt mit der Intensität der Urinfarbe. In einer Reihe von Erkrankungen ist, ohne daß es zu einer Hautverfärbung kommt, die Gallenfarbstoffausscheidung pathologisch vermehrt. (Wien. klin. Wchschr. 21. 895—902. 18/6. Wien. IV. Med. Abt. u. chem. Lab. d. K. K. Krankenanstalt Rudolfstiftung.)  
PROSKAUER.

**W. A. Puckner, Die Bestimmung des Hydrastins.** Vf. hat vergleichende Verss. mit der von der U. S. Pharm. 8 für den Hydrastinfluidextrakt aufgenommenen Methode und einer anderen von ihm schon lange gebrauchten angestellt, letztere wird wie folgt ausgeführt: 5 ccm Fluidextrakt werden zu einer Mischung von 5 ccm KJ-Lsg. (20%ig.) und 25 ccm W. gegeben, gut durchgerührt und in einen Scheidetrichter filtriert. Der Nd. wird zweimal mit je 5 ccm einer Mischung aus 19 ccm W. und 1 ccm 20%ig. KJ-Lsg. auf dem Filter und zweimal nach vorherigem Verreiben im Becherglase ausgewaschen. Filtrat u. Waschwässer extrahiert man dann dreimal mit je 20 ccm Ä., filtriert letzteren durch Watte, wäscht den Scheidetrichter nochmals mit 5 ccm Ä. und verdampft die gesamte Ä.-Menge, trocknet den Rückstand bei 95—98° so lange, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Die Resultate der 2. Methode waren durchgängig höher, als die der ersteren. — Verss. über die Temp., bei welcher das Hydrastin zu trocknen ist, haben ergeben, daß es gleichgültig ist, ob man auf dem W.-Bade oder bei 95—100° im Ofen trocknet, letztere Methode ist vorzuziehen, da sie weniger Zeit, als die erstere, erfordert. — Die Extraktion des Hydrastins aus Lsgg., die Glycerin enthalten, ergibt richtige Resultate, sie sind nur etwas höher als die theoretischen. — Ferner hat Vf. vergleichende Verss. mit der von der U. S. Pharm. 8 für Rhiz. Hydrastis angegebenen Hydrastinbest. (A) und einer anderen (B), die, wie auch die oben beschriebene, die Verwendung von aliquoten Teilen vermeidet, ausgeführt. Bei letzterer verfährt man wie folgt: 5 g der gepulverten (Nr. 60) Droge werden mit 50 ccm Ä. überschüttet, dann 10 Min. u. nach Hinzufügen von 2 ccm Salmiakgeist noch  $\frac{1}{2}$  Sde. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf filtriert man und extrahiert die Droge nochmals mit 50 ccm Ä. Die äth. Fl. wird nacheinander mit folgenden Mischungen ausgeschüttelt: 1. 2 ccm verd. HCl u. 18 ccm W. 2. 5 Tropfen verd. HCl u. 10 ccm W. 3. 10 ccm W. Diese wss. Lsgg. werden nach dem Alkalischemachen mit  $\text{NH}_3$  (Lackmus als Indicator) 3 mal mit je 20 ccm Ä. extrahiert. Der Ä. wird bei gewöhnlicher Temp. verdampft und der Rückstand bis zum konstanten Gewicht bei 98—100° getrocknet. Folgende Resultate wurden erhalten: Probe 1: a) 2,69 (A), 2,81 (B); b) 2,76 (A.), 2,79 (B). Probe 2: 4,48 (A), 4,47 (B). — Bei der Methode B wurden noch die sauren Alkaloidextraktionen mit KJ versetzt, um fest-



zustellen, ob sie nicht etwa Berberin enthielten, doch entstand in keinem Falle ein Nd. (Pharmaceut. Review 26. 132—37. Mai.) HEIDUSCHKA.

H. Schneider u. E. Seligmann, *Studien zur Wertbestimmung chemischer Desinfektionsmittel*. Die Angaben über die Prüfungsergebnisse an den gleichen chem. Desinfektionsmitteln sind in der Literatur sehr schwankend, je nach der Prüfungs-methodik der Untersucher. Auf Veranlassung PROSKAUERS haben daher Vff. zahlreiche Unterss. angestellt, um die hierbei in Betracht kommenden Fehlerquellen zu ermitteln u. nach Möglichkeit abzustellen. Diese Unterss. erstreckten sich einmal auf die Zus. der Nährböden; als Indicator für die Rk. des Nährbodens benutzten Vff. Brillantgelb (einen aus Diaminostilbendisulfosäure u. Phenol hergestellten Azofarbstoff) neben Lackmus, dann auf die Resistenzschwankungen der Testbakterien. Man muß während der Dauer einer Versuchsreihe als Nährbouillon und Nähragar stets den gleichen, aus demselben Fleisch u. unter denselben Bedingungen bereiteten Nährboden verwenden. Hierdurch werden die Resistenzschwankungen eliminiert. Eine weitere Fehlerquelle bildet in vielen Fällen die Herst. der Desinfektionslgg., soweit es sich um fl. Desinfektionsmittel handelt, ferner kommt es auf die Temp. bei den Verss. an. Der schwankenden Zus. der Desinfektionsmittel muß ebenfalls Rechnung getragen werden; besonders bei Kresolpräparaten sind diese Schwankungen nicht selten. Desinfektionsverss. sind nur vergleichbar, wenn gleichzeitig ein Vers. mit einem Desinfektionsmittel von bekannter Wrkg. unter gleichen Bedingungen ausgeführt wird. Das zum Vergleich herangezogene Desinfektionsmittel muß eine absol. konstante chem. Zus. haben (reines Phenol, Sublimat u. dgl.). Außerdem ist bei der Wertbemessung der Desinfektionsmittel zwischen der Tötungskraft und den entwicklungshemmenden Eigenschaften derselben zu unterscheiden. Erst durch Erkennung u. Ausschaltung der letzteren ist es möglich, die Tötungskraft u. damit den wahren Desinfektionswert eines Präparates zu bestimmen. Durch Desinfektionsmittel geschwächte Bakterien unterliegen den entwicklungshemmenden Einflüssen der Antiseptika in sehr viel stärkerem Maße, als n. Bakterien.

Die Mittel, durch die man die entwicklungshemmende Wrkg. der bei den Verss. in die Nährmedien mit hineingebrachten Desinfizientien neutralisiert, dürfen an sich nicht antibakteriell wirken, selbst wenn sie im Überschuß angewandt werden; sie müssen mit dem Desinfektionsmittel sofort eine feste, nicht reversible Bindung eingehen; der aus der Bindung entstehende Körper darf keine entwicklungshemmenden oder bakterienschädigenden Eigenschaften haben. Zur Neutralisation verwenden Vff. besondere Reagenröhrchen, die 1—2 cm unterhalb des Randes eine Ausbuchtung besitzen; hier wird das Testobjekt mit dem Neutralisationsmittel gemischt. Phenol und Kresole z. B. werden durch Alkali abgestumpft, aromatische KW-stoffe wie Naphthalin, N haltige Verunreinigungen der Teerprodd. (Pyridin, Chinolin, Akridin u. a. m.) durch Emulsionierung u. Lsg. in Öl fortgeschafft.

Im Anschluß an diese Unterss. teilen Vff. die Resultate von Prüfungen des *Desinfektionswertes des Chinolsols und des Cyllins* mit. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 58. 412—40. Berlin. Chem. Abtlg. des Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

### Technische Chemie.

M. Neisser, *Über zwei Hausapparate zur Ozonisierung von Wasser*. Vf. prüfte zwei Ozonapparate der Firma FELTEN & GUILLEAUME-Lahmeyerwerke A.-G. Frankfurt a. M., bei denen die  $O_3$ -Erzeugung durch den Strom der Lichtleitung erfolgt, u. die Mischung des  $O_3$  mit dem W. mittels einer an den Wasserhahn angesetzten Saugdüse geschieht. Das durch den Wasserstrom angesaugte  $O_3$  mischt sich be-

sonders innig mit dem W. Das Öffnen des Wasserhahnes bewirkt zugleich die  $O_3$ -Erzeugung u. die Mischung des  $O_3$  mit dem W. Der  $O_3$ -Erzeuger besteht bei beiden Apparaten aus einem in einen Schutzkasten eingebauten Hochspannungstransformator  $120/\sqrt{5000}$  Volt mit Plattenkondensator. Die Platten des Kondensators sind aus Glas mit Metallbelag und haben geringen Abstand voneinander. In dem Raume zwischen den Platten entstehen die violetten, einen Teil des  $O_2$  in  $O_3$  umwandelnden Ausstrahlungen. Bei höherer Temp. findet eine Umwandlung von  $O_2$  in  $O_3$  nicht statt, weshalb auch die von der Saugdüse stetig angesaugte Luft zur Kühlung dient. Bei 120 Volt, 45 Perioden angeschlossen, verbrauchte der  $O_3$ -Erzeuger 0,55 Amp.; die erzeugte  $O_3$ -Menge betrug 5—6 mg pro l. Luft bei etwa 2 l Luft in der Minute. Die Emulsion von  $O_3$  u. W. geschieht durch den Emulseur System „Otto“. — Bei einem W., das wenig organ. Stoffe enthält, daher für die Ozonisierung besonders geeignet war, und bei inniger Mischung mit genügenden Mengen  $O_3$  trat sofortige Sterilisierung ein. Wie OHLMÜLLER, PROSKAUER und SCHÜDER und noch andere wiederholt konstatiert hatten, ist die chemische Qualität des W. ausschlaggebend für die Sicherheit der Sterilisierung durch  $O_3$ . (Arbb. a. d. Kgl. Inst. f. experim. Therap. zu Frankfurt a. M. 1908. Hft. 4. 81—88. Juni. Bakter. Abtlg.)  
PROSKAUER.

Walter Conrad, *Über die Fortschritte in der Verwendung großer elektrischer Öfen zur Fabrikation von Calciumcarbid und hochprozentigem Ferrosilicium*. Der Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über die Entwicklung der Industrie der in der Überschrift genannten Verbb., beschreibt eine Reihe von Öfen, ihre Vorzüge u. Nachteile. (Stahl u. Eisen 28. 793—800. 3/6. [3/5.] 836—46. 10/6. Wien.) MEUSSER.

Karl Zulkowski, *Ein Studienplan für die weitere Erforschung der hydraulischen Bindemittel*. (Fortsetzung von S. 107.) Nachdem die Elementarhydraulite genügend erforscht sind, empfiehlt Vf. die Synthese wohldefinierter Hydraulite, vor allem die folgenden: Mischungen, in denen das Verhältnis von  $SiO_2, 2CaO : Al_2O_3, 2CaO$  nicht  $= 1 : 1$  ist. Diese sind zum Teil schon durch SCHOTT dargestellt worden. Ferner wäre ein Normalzement  $2SiO_2, Fe_2O_3, 6CaO$  herzustellen, u. in diesen  $Fe_2O_3$  durch  $Al_2O_3$  zu ersetzen. In einer anderen Versuchsreihe wäre  $SiO_2$  durch  $B_2O_3$  oder  $SnO_2$  zu ersetzen. Größeres Interesse bieten solche Doppelverbb., bei denen Kalk ganz oder teilweise durch Magnesium ersetzt ist. Solche Verss. sind schon von GLÄSSNER früher unternommen worden (Chem. Ind. 1902. 507; C. 1902. II. 1369). SCHOTT hat sich neuerdings ebenfalls mit solchen Verbb. beschäftigt (Verhandlungen des Vereins deutscher Portlandzement-Fabrikanten 1907. 301). Über Verbb., in denen Titansäure die Kieselsäure ersetzt, hat GLÄSSNER ebenfalls berichtet. Bei Zirkonsäure entsteht die Orthocalciumverb., u. bei dieser tritt keine Erhärtung ein.

Für die Verss. sind Öfen notwendig, welche hohe Temperaturen erreichen lassen. Dazu gehören Lichtbogenofen, Kryptolofen, mit Wassergas heizbare Öfen. (Stahl u. Eisen 28. 810—13. 3/6.)  
MEUSSER.

E. Stern, *Die Mikrographie des Zements*. Dünnschliffe von Zement nach LE CHATELIER (Ann. des mines 1887. II. 345) weisen eine Anzahl Mineralbestandteile auf, die TÖRNEBOHM (Über die Petrographie des Portlandzements, Stockholm 1897) Alith, Belith, Celith u. Felith genannt hat. Der wichtigste, Alith, ist durch seine vier- und sechsseitigen Umrisse und durch seine optischen Eigenschaften sehr gut gekennzeichnet. Der Celith füllt als braune, stark doppeltbrechende Masse die Zwischenräume der Alithe aus. Belith und Felith sind selten. Dem Vf. ist es gelungen, den erhärteten oder den in Erhärtung begriffenen Zement im reflektierten Licht mikroskopisch zu untersuchen. Seine Resultate sind:

Das Gefügebild des erhärteten Zements besteht aus zwei Arten von Bestand-

teilen, primären (vom Vf. als A bezeichnet) und sekundären (B). A ist wesentlich das unveränderte Zementkorn, innerhalb B vollziehen sich die Vorgänge des Abbindens und Erhärten. Das Verhältnis von A zu B kann zahlenmäßig festgelegt werden. Das mikrographische Bild ändert sich im allgemeinen im Verlaufe des Abbinde- und Erhärtungsvorganges so gut wie nicht; bei monatelanger Einw. von W. auf Zement wächst B sehr langsam auf Kosten von A. Das aus A u. B zusammengesetzte, von der Herkunft des Zements im wesentlichen unabhängige Zementbild kann als „Normalbild“ bezeichnet werden. Durch Ätzung des Zementschliffes kann A noch weiter aufgelöst werden. Die im erhärteten Zement erhalten gebliebenen Zementkörner bestehen zum großen Teil aus Alithgruppen. Geeignete Ätzmittel sind alkoh. HCl, alkoh. Jodlsg. und besonders 25%ige Fluorwasserstoffsäure. Eisenportlandzemente unterscheiden sich von Portlandzementen häufig schon durch das Normalbild. Durch die Flußsäurerk. ist es möglich, die Schlacketeilchen an prachtvollen Interferenzfarben zu erkennen und den Schlackengehalt annähernd quantitativ festzustellen. — Süßwasser verändert das Gefüge des Zements anders als Seewasser, Süßwasser mit 1–2% MgSO<sub>4</sub> verändert es wie Seewasser. — Je höher die Temp. ist, welches der Zement ausgesetzt wird, um so undeutlicher wird das Gefüge, indem B durch Abgabe von gebundenem W. zusammenschrumpft; bei 900° treten nur noch einige Gruppen von Alithen deutlich hervor. — Der Abbindevorgang besteht nach der Mikrographie darin, daß sich jedes Zementkorn mit einer sehr schmalen Zone umkleidet, die aus den Prodd. des Wasserangriffs auf Zement besteht. Damit ist die B. des Gefügebestandteiles B (Abbinden) in der Hauptsache beendet, und alle weiteren Vorgänge (Erhärten), die sich innerhalb B vollziehen, sind mikrographisch nicht weiter zu verfolgen, weil B im auffallenden Licht einheitlich aussieht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1742–45. 23/5. [27/4. 13/4.\*] Metallogr. Abt. d. Materialprüfungsamtes Großlichterfelde.) BLOCH.

**Albert Hiorth**, *Vorläufige Resultate von Versuchen, Eisen und Stahl mittels Natriumdampfes zu reinigen*. Vf. schmolz verschiedene Roheisen (1 kg) in einem elektrischen Widerstandsofen, führte von oben eine Eisenstange, deren unteres Ende ein mit abgewogenem Na gefülltes Loch enthielt, ein; das Na entweicht explosionsartig als Dampf durch das geschmolzene Fe hindurch. Erhebliche Änderung erfuhr meistens nur der O<sub>2</sub>-Gehalt. (Metallurgie 5. 330—31. 8/6.) GEOSCHUFF.

**F. Strohmeyer**, *Über die Reinigung von Zuckersäften mittels unterchlorigsauren Salzen*. Vf. hatte Gelegenheit, ein patentiertes Saffreinigungsverf. (RUDOLF HAFNER, J. VREŠTÁL und O. BIEMER, Österr. Pat. 30849) in der Praxis nachzuprüfen, und konnte feststellen, daß unter den vorgeschriebenen Bedingungen keine Inversion des Rohrzuckers stattfindet, und auch die chemische Zus. des Saftes nicht merkbar verändert wird. Das Verf. beruht auf der Einw. von unterchloriger S., bezw. unterchlorigsauren Salzen auf die Nichtzuckerstoffe in alkal. Zuckerlsg. mit nachfolgendem Einleiten von schwefeliger S., und wird in der Weise ausgeführt, daß dem zu reinigenden Saft unterchlorigsaurer Kalk (Chlorkalk), mit Kalkmilch gemischt, in der Wärme beigemischt wird. Der Saft wird dann mit SO<sub>2</sub> bis zur schwachen Alkalität oder Neutralität gegen Phenolphthalein saturiert. Diese Reinigungsoperation empfiehlt sich erst dann anzuwenden, wenn die Nichtzuckerstoffe durch die üblichen Saffreinigungsverf. zum größten Teil bereits entfernt worden sind. Vf. konnte weiter durch seine Verss. feststellen, daß eine Bleichung oder Entfärbung des mit unterchlorigsaurem Kalk behandelten Saftes stattfindet. Das Verf. eignet sich auch zur Herst. von Würfelzucker. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 199—202. Chem.-techn. Versuchsstat. des Zentralvereins für Rübenzuckerind.) BRAHM.



**H. Fischek**, *Raffinerieausbeuten*. In einer Tabelle gibt Vf. eine Zusammenstellung über die Zus. der in der dortigen Raffinerie seit 11 Jahren verarbeiteten Rohzucker. Ferner finden sich Angaben über die Ausbeute mit 2 Osmosen, 1 Osmose und ohne Osmose u. die Polarisationsverluste. (*Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen* **32**. 499—501. Schönpriesen.) BRAHM.

**H. C. Prinzen-Geerligs**, *Untersuchungen über Wasseranziehung des in Packhäusern aufgespeicherten Javazuckers*. Eine Reihe verschiedener Zuckerarten wurden bei wechselnden Temp. und unter Variierung der Luftfeuchtigkeit längere Zeit hindurch auf ihre Hygroskopizität untersucht. Es zeigte sich, daß in erster Linie die relative Feuchtigkeit der Luft auf die Wasseranziehung des Zuckers von Einfluß ist, u. zwar schwankte die Grenze, oberhalb deren merkliche Mengen W. durch den Zucker aufgenommen werden, je nach der Reinheit des Zuckers bei den Beobachtungstemp. (24—33°) zwischen 70 u. 80. Um das Feuchtwerden des Zuckers nach Möglichkeit zu verhindern, empfiehlt es sich daher, einmal denselben möglichst dicht zu packen, um die Berührungsfäche mit der Luft auf ein Minimum zu reduzieren, und zweitens durch geeignete Ventilation dafür zu sorgen, daß die relative Feuchtigkeit der Luft den kritischen Punkt nicht übersteigt. (*Archief voor de Java-Suikerindustrie 1908*. Nr. 5. 245—66. Sep. v. Vf.) HENLE.

**Eduard Moufang u. J. B. Brendlen**, *Zur Spitzmalzfrage*. Vf. haben wiederholt Spitzmalze in Händen gehabt, welche sich wie ein echtes Malz verhielten, d. h. von selbst verzuckerten. (*Ztschr. f. ges. Brauwesen* **31**. 263—65. 12/6. Chem. Lab. d. Brauerei TH. BOCH & Cie. Lutterbach im Elsaß.) MEISENHEIMER.

**L. Kießling**, *Saatgutbezeichnungen und Sorteneinteilung bei der Gerste*. Angabe der von der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft festgesetzten Bezeichnungen für Gerstensorten und Saatgut, sowie Erläuterungen dazu. (*Ztschr. f. ges. Brauwesen* **31**. 261—63. 12/6. K. Saatzuchanstalt Weihenstephan.) MEISENHEIMER.

**Bechhold und Voss**, *Zur Fettgewinnung aus Abwässern*. Die Verss. wurden in größerem Maßstabe von Voss mit frischem Schlamm aus der Klärbeckenanlage zu Frankfurt a. M. ausgeführt u. bestätigen die Ergebnisse von Laboratoriumverss., die BECHHOLD früher (*Ztschr. f. angew. Ch.* **12**. 849; **C.** **99**. II. 726) angestellt hat. VOSS verwendete viermal je 300 l Schlamm und einmal 330 l, die nach dem Ansäuern mit  $H_2SO_4$  von 60° auf 60—70° erwärmt und dann mit Bzn. (Kp. 100—110°) innig und anhaltend gemischt wurden. Nach der Trennung der Schichten wurde das Gewicht der Fettslg. bestimmt, es betrug bei den 5 Verss. 63—94,5 kg, ferner in einer Durchschnittsprobe der Gehalt an Rohfett festgestellt und hieraus der Gehalt an Rohfett im ehm frischen Schlamm berechnet zu 14,63—19,91 kg, im Durchschnitt zu 16,71 kg. Diese Verss. beweisen, daß bei der direkten Extraktion frischen Schlammes, wobei kostspielige Vorprozesse (Trocknung) vermieden werden, der volle Fettgehalt dem Schlamme entzogen wird. Zum Schluß wenden sich die Vf. gegen TILLMANN'S (*Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel* **14**. 121; **C.** **1907**. II. 1195), der bei seiner Besprechung der Kläranlage in Frankfurt a. M. die vorgenannten Verss. der Vf. nicht erwähnt hat. (*Ztschr. f. angew. Ch.* **21**. 1315—18. 12/6. [28/4.] Frankfurt a. M. u. Darmstadt.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 8 m. Nr. 199559 vom 19/2. 1907. [22/6. 1908].

**Knoll & Co.,** Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Färben von Acetylcellulose.* Gegenstände aus *Acetylcellulose*, wie *Kunstfäden*, werden von W. nicht benetzt und können daher mittels wss. Farbstofflsgg. nicht oder nur wenig gefärbt werden; dies wird nunmehr dadurch ermöglicht, daß die *Acetylcellulose* zunächst mit organischen Substanzen oder deren Lsgg. in W., wie verd. *Eisessig*, verd. *Alkohol*, *Anilin* oder *Äther*, *Seifenlösungen* etc., behandelt wird, wodurch ihre Oberfläche derart verändert wird, daß sie nunmehr von den wss. Farbstofflsgg. benetzt wird. So werden von der so behandelten Oberfläche beispielsweise *Methylenblau*, *Malachitgrün*, *Fuchsin*, *Safranin* etc. und sogar solche Farbstoffe, die unl. oder nur wl. in W. sind, wie *Anthracenfarbstoffe*, auch *Küpenfarbstoffe* aus den *Küpen* und im ungeküpten Zustande aus wss. Farbbädern rasch aufgenommen und liefern wesentlich sattere Färbungen als nicht vorbehandelte *Acetylcellulose*. Das Verf. des Pat. 193135 (vgl. C. 1908. I. 183) beruht vermutlich auf demselben Vorgang wie hier.

Kl. 12 i. Nr. 199193 vom 19/5. 1907. [23/6. 1908].

**Th. Goldschmidt,** Essen (Ruhr), *Verfahren zur Herstellung von Siliciden des Calciums, Bariums und Strontiums.* Zur Herst. dieser Legierungen werden z. B. zwei Gewichtsteile Kalk mit einem Gewichtsteil Silicium gemischt und in einem Tiegel erhitzt bis auf etwa die Temp. des schm. Gußeisens, wobei unter teilweiser Verbrennung des Siliciums der Kalk teils reduziert wird und teils in die Schlacke übergeht. Der Rest des Siliciums bildet die *Calcium-Silicium-Legierung*. Es bildet sich eine fl. Kalksilicatschlacke, deren Zus. so geleitet werden kann, daß sie beim Erkalten zu Pulver zerfällt und so die Abscheidung der einzelnen in ihr verstreuten Körner der Calcium-Silicium-Legierung durch Sieben gestattet. Diesen leichten Zerfall kann man durch Zugabe von *Flußmitteln* sichern, bezw. erleichtern; am besten bewährt hat sich die Zugabe von Flußspat und Chlorcalcium. Die Rk., deren Eintreten dadurch gekennzeichnet ist, daß kurz vorher die Mischung, die eine verhältnismäßig lockere ist, zusammenfällt und teigig wird, verläuft nach der Formel:  $5\text{CaO} + 5\text{Si} = 2\text{CaSi}_2 + 3\text{CaO}, \text{SiO}_2$ .

An Stelle von Kalk (CaO) kann natürlich auch kohlen-saurer Kalk genommen werden oder jedes Kalksalz, das beim Erhitzen CaO liefert. Wenn man an Stelle von Silicium das niederprozentige Ferrosilicium nimmt, so hat das den Vorteil, daß dadurch eine spezifisch schwerere Legierung entsteht, die nicht wie das reine Calcium-Silicium an der Oberfläche des Tiegels sich abscheidet, sondern eher geneigt ist, einen Regulus am Boden des Tiegels zu bilden. Nimmt man reines Silicium oder ein sehr hochprozentiges Silicium, so scheidet sich stets das Calcium-Silicium mit etwa 38% Calcium mehr im oberen Teil der Reaktionsmasse ab. Fügt man andere aktive oder inaktive Metalle, wie *Aluminium*, *Mangan* etc., der M. hinzu, so kann man auf diese Weise diese Metalle in die Legierung hineinbringen, soweit die thermischen Verhältnisse diese Einführung gestatten. Je nachdem das Verhältnis zwischen Kalk und Silicium gewählt wird, wobei auch die Temp. eine gewisse Rolle spielen, kann man ein Calcium-Silicid erhalten, welches mehr oder weniger Calcium enthält. MOISSAN hat bereits in gleicher Weise die vorgenannten Silicide im elektrischen Ofen dargestellt, und unterscheidet sich das neue Verf. davon lediglich durch die Benutzung nicht elektrisch betriebener Öfen und durch die Erzeugung der leicht zerfallenden Schlacke, wodurch eine große quantitative Ausbeute erzielt wird.

Kl. 121. Nr. 199561 vom 14/5. 1907. [18/6. 1908].

**Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, Bitterfeld, Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffdioxid aus Stickoxydluftgemischen mit geringem Stickoxydgehalt.** Das Verf. beruht auf der bekannten Kondensation des Stickstoffdioxids durch starke Abkühlung von dasselbe enthaltende Luft. Wird aber das auf elektrischem Wege gewonnene Gemisch aus Stickoxyd und Luft durch ein auf  $-30^{\circ}$  abgekühltes Rohr geleitet, so setzt sich nur ein sehr geringer Bruchteil des sich dabei bildenden Stickstoffdioxids an den Rohrwandungen ab, die Hauptmenge verläßt das Rohr als feiner Nebel, der sich nur durch sehr umfangreiche Kühlanlagen u. auch dann nur unvollständig gewinnen läßt. Diese Erscheinung der Nebelbildung, die auch bei der bisher üblichen technischen Gewinnung der Salpetersäure aus Schwefelsäure und Salpeter einen Verlust bedingt, fällt bei der auf elektrischem Wege herzustellenden Salpetersäure deshalb erheblich ins Gewicht, weil der prozentuale Gehalt der mit dem elektrischen Flammenbogen behandelten Luft an Stickoxyd so gering ist. — Nach dem neuen Verf. wird nun in sehr einfacher Weise sämtliches kondensiertes Stickstoffdioxid dadurch gewonnen, daß das Gemisch von Luft u. Stickstoffdioxid durch eine sehr schnell rotierende Trommel geschickt wird, wobei entweder das Gemisch vorher oder die Trommel selbst durch geeignete Vorkehrungen gekühlt wird. Man muß dafür sorgen, daß sämtliches Gas an der Wandung der Trommel vorbeistreichen muß, um die schnellste Rotation zu erfahren. Die Fliehkraft schleudert dann das zu Nebel kondensierte Stickstoffdioxid zugleich mit dem in der Luft enthaltenen kondensierten Wasserdampf an die Wandung, die mit einer geeigneten Vorkehrung zu versehen ist, so daß man die entstandene Fl. während des Betriebes herausaugen und sie in üblicher Weise auf 40-gradige Salpetersäure, oder mittels elektrolytisch erzeugten Sauerstoff in der Kälte zu rauchender und konz Salpetersäure verarbeiten kann. Auch kann man dem Luftstickstoffdioxidgemisch vor der Zentrifugierung geringe Mengen Wasserdampf zusetzen, so daß gleich ein Teil des Stickstoffdioxids in Salpetersäure übergeführt wird, ohne daß eine erhebliche Verdünnung der Salpetersäure bewirkt wird.

Kl. 121. Nr. 199972 vom 8/3. 1906. [3/7. 1908].

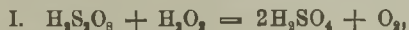
**Ernst Silberstein, Berlin u. Drägerwerk, Heinr. u. Bernh. Dräger, Lübeck, Apparat zur Herstellung luftfreien, gepreßten Sauerstoffs aus einer Wasserstoffsuperoxydlösung.** Der neue App. dient zur Darst. völlig luftfreien, chemisch reinen Sauerstoffs, wie er zur subcutanen oder parenchymatösen Einspritzung bei Behandlung gewisser Krankheiten u. auch bei der Röntgendurchleuchtung Anwendung findet, aus Wasserstoffsuperoxydlsgg. mittels Katalysatoren; er besteht aus zwei übereinander angeordneten gegen die Außenluft abgeschlossenen Gefäßen, welche miteinander nur durch ein bis in den unteren Teil des unteren, d. h. des Entwicklungsgefäßes, reichendes Steigrohr lösbar verbunden sind. Dieses Steigrohr dient gleichzeitig zum Einführen der Katalysatorpillen und ist zu diesem Zweck mit einem durch das obere Gefäß nach außen hindurchragenden, für den Durchtritt der Fl. mit seitlichen Löchern versehenen und oben, um den Luftzutritt unmöglich zu machen, durch einen Schraubenstöpsel verschlossenen Führungsrohr verbunden.

Kl. 121. Nr. 199958 vom 16/7. 1905. [3/7. 1908].

**Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, Verfahren zur Umwandlung von Überschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd.** Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die Umwandlung von Überschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd durch Erhitzen einer Überschwefelsäurelösung mit konzentrierter Schwefelsäure nunmehr ohne Sauerstoffverluste gelingt, wenn dabei eine von Katalysatoren vollkommen freie Lösung Verwen-



dung findet. Der hierzu erforderliche Reinheitsgrad der Lösungen ist allerdings ein ganz außerordentlich hoher. Selbst Lösungen, die auf Wasserstoffsperoxyd allein noch keine merkliche katalytische Wirkg. ausüben, ergeben bei der genannten Umwandlung, besonders in der Wärme, noch beträchtliche Sauerstoffverluste. — Die Herstellung der zur Umwandlung in Wasserstoffsperoxyd bestimmten Überschwefelsäurelösungen muß daher mit besonderer Sorgfalt erfolgen. Nicht nur müssen alle in Betracht kommenden Reagenzien durch Umkrystallisieren, Destillieren etc. sorgfältig gereinigt werden, sondern es ist besonders wichtig, Verunreinigung der Lsg. während der Elektrolyse zu vermeiden. Dies ist dadurch erschwert, daß die zur Elektrolyse erforderlichen Gefäße, Stromzuführungen, Kühlschlangen, besonders aber die Elektroden u. Diaphragmen meist Spuren von Eisen u. sonstigen Metallverb. enthalten, die sie während der Elektrolyse allmählich an die Lsg. abgeben. Aus diesem Grunde sind die mit neu zusammengestellten App. erhaltenen Lsgg. zur Wasserstoffsperoxydgewinnung meistens nicht geeignet. Die in Betracht kommenden Gerätschaften müssen daher sorgfältig aus möglichst säurefesten und eisenfreien Materialien hergestellt werden, und es empfiehlt sich, sie noch vor der Verwendung wiederholt mit verd. Schwefelsäure auszukochen. Auch das als Anodenmaterial verwandte *Platin* darf nicht, wie das häufig der Fall ist, irgendwelche anodisch lösliche Metalle enthalten. Die in Lsg. gehenden Platinspuren können durch Einsetzen einer Hilfskathode weitgehend beseitigt werden. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt es, Lösungen herzustellen, die die Umwandlung der Überschwefelsäure in Wasserstoffsperoxyd selbst bei erhöhter Temperatur mit nahezu theoretischen Ausbeuten gestatten. Es werden dann die durch die nachstehenden Gleichungen (I. u. II.) gekennzeichneten, die Sauerstoffverluste bedingenden Zersetzungen der Überschwefelsäure u. der als Zwischenprod. bei der Umwandlung entstehenden CAROSCHEN S. völlig vermieden.



**Kl. 12k. Nr. 199973** vom 6/6. 1906. [2/7. 1908.]

Georg Erlwein, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Cyangas und Cyanverbindungen*. Dem Verf. liegt die bekannte Tatsache der B. von Cyan, bzw. Cyaniden im Eisenhochofenbetrieb zugrunde; dasselbe ist indessen von diesem Betrieb gänzlich unabhängig und besteht im wesentlichen darin, daß man *Stickstoff* oder Gemische von *Stickstoff mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff*, oder von *Stickstoff mit Kohlenoxyd u. Wasserstoff* durch *flüssiges Eisen* leitet, welches durch aufgeschichteten Koks oder andere Kohlenarten mit Kohlenstoff gesättigt erhalten wird. Dabei wird das gekohlte Eisen, z. B. durch Knallgas oder Erhitzung im elektrischen Ofen, auf Temperaturen gebracht, die bei Hochöfen nicht in Betracht kommen. Infolgedessen entstehen weit höhere Ausbeuten an Cyan. Praktisch verfährt man so, daß man auf Roheisen, welches sich im Ofen mit Außenfeuerung oder im elektrischen Induktions- oder Widerstandsofen befindet, Koks oder andere Kohlenarten schichtet und durch die fl. Eisenmasse bei den Cyanbildungstemperaturen von mindestens 1500—1800° Stickstoff oder stickstoffhaltige Gasgemische wie Generator-, Dowson- und Wassergas leitet. Es verbindet sich dabei ein Teil des Stickstoffs mit dem im Eisen gelösten Kohlenstoff zu Cyan, welches dann weiter nach bekannten technischen Methoden auf Cyanid, bzw. Cyanat oder auch auf Ammoniak verarbeitet werden kann. Das vom Cyan befreite Gas kann wieder im Kreislauf dem carburierten Eisenbad zugeführt werden.

**Kl. 12o. Nr. 199549** vom 26/2. 1905. [20/6. 1908.]

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges. Radebeul bei Dresden, *Verfahren*

zur Herstellung haltbarer Jodpräparate aus Fetten durch Jodierung. In den Patentschriften 96495, 135835 u. 159748 (C. 98. I. 646; 1902. II. 1228 u. 1905. I. 1197) sind Verf. zur Herst. haltbarer Chlorjodfette und Jodfette beschrieben, welche darin bestehen, daß man entweder Chlorjod oder Jodwasserstoffgas oder Jod und reduzierende Mitteln auf die Fettkörper einwirken läßt in Mengen, die zur B. der theoretisch möglichen höchst gejodeten Verb. unzureichend sind. Es wurde nun gefunden, daß man auch durch erschöpfende Behandlung mit derartigen Jod anlagernden Reagenzien zu haltbaren und therapeutisch brauchbaren Jodfetten gelangen kann. Das Verf. beruht darauf, daß Fette mit niedriger HÜBLScher Jodzahl, z. B. *Cocosfett*, mit solchen Jodierungsmitteln erschöpfend behandelt werden, welche kein Chlorjod anlagern. Die so erhaltenen Jodfette eignen sich in hervorragender Weise zu Heilmitteln, zumal sie ihres ausgezeichneten Geschmackes wegen sehr gern genommen und gut vertragen werden. Der gute Geschmack der Fette mit niedriger Jodzahl, z. B. *Cocosbutter* und *Kakaobutter*, überträgt sich auch auf diese Derivate. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Jodierung von Kakaobutter mit alkoh. Jod und wss. Jodsäure bei 60°.

**Kl. 12. Nr. 199550 vom 6/6. 1906. [20/6. 1908].**

**Pierre Coulin**, Genf, Schweiz, Verfahren zur Darstellung von Jonon enthaltenen Gemischen künstlicher Riechstoffe. Die Prüfung der Prodd., die nach dem Verf. des Pat. 198483 (S. 119) durch die Einw. von SS. auf die labile Verb. der *Citral-dihydrodisulfosäure* und die nachfolgende Infreiheitsetzung mittels Alkali erhalten werden, hat ergeben, daß *Citralhydrat* nicht der einzige dabei entstehende Aldehyd ist, sondern daß insbesondere auch die mit Wasserdampf flüchtigen Anteile aus einem Gemisch von Aldehyden bestehen, die sich vom Citral durch ein viel höheres, mehr als 0,940 bei 15° betragendes spez. Gewicht unterscheiden. Es hat sich ferner herausgestellt, daß, wenn die Mischung dieser Aldehyde und des Citralhydrats, d. h. das Aldehydgemisch, so wie es erhalten wird, wenn man das Prod. der Säurewirkung auf die labile dihydrodisulfosaure Verb. des Citrals mittels Alkali in Freiheit setzt, mit Aceton durch alkal. Agenzien kondensiert wird, ein Gemisch von Kondensationsprodd. entsteht, das bei der Einw. von SS. unter gewissen Bedingungen ein Gemisch von Riechstoffen liefert, dessen Geruch und Eigenschaften von denen des bekannten *Jonons* abweichen, trotzdem letzteres einen wesentlichen Anteil dieses Gemisches ausmacht. Insbesondere verleihen die neuen Körper, die in dem wohlriechenden Gemisch vorhanden sind, diesem einen eigenartigen, etwas an Rosen u. Iron erinnernden Geruch, während gleichzeitig die Geruchsbeständigkeit erhöht wird. Die Kondensation des Aldehydgemisches mit Aceton kann entweder in Ggw. von W. oder unter Ausschuß von W., event. in Ggw. eines Lösungsmittels, stattfinden.

Als alkal. Agenzien sind besonders geeignet: Alkali- u. Erdalkalimetallhydrate, Erdalkalimetalloxyde und Superoxyde, Natriumsuperoxyd, Natriumamid, Natriumäthylat etc. Anstatt das Aldehydgemisch durch Alkalien in Freiheit zu setzen, kann die Mischung auch nach Hydrolysierung der dihydrodisulfosauren Verb. des Citrals mit einer S. durch Natriumhydroxyd schwach alkal. gemacht und darauf nach Hinzufügen eines Acetonüberschusses das Ganze etwa 48 Stunden lang geschüttelt werden. Nach Ablauf dieses Zeitraumes werden die entstandenen Acetonkondensationsprodd. durch Alkali in Freiheit gesetzt. Die Überführung der Kondensationsprodd. in wohlriechende Körper wird mittels konz. oder mäßig konz. SS. in der Kälte oder bei mäßiger Temp. oder auch unter andauerndem Kochen mit verd. SS. ausgeführt. 100%ig. Ameisensäure kann auch bei Wasserbadtemperatur verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 199551 vom 23/9. 1906. [18/6. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Thioindigoweiß. Anderweitig wurde gezeigt, daß bei der Einw. von Alkalithiosulfaten oder Erdalkalithiosulfaten in Ggw. von W. auf 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure, bezw. auf 3-Oxy(1)thionaphthen bei Temp. über 100° Thioindigorot entsteht. Gemäß vorliegender Erfindung gelangt man nun zum Thioindigoweiß, wenn man obige Rk. in Ggw. von Glycerin vornimmt.

Kl. 22h. Nr. 198845 vom 26/2. 1905. [2/6. 1908].

Willy Baringer, Berlin, Verfahren zur Überführung von Manilakopal, Sandarac und anderen alkohollöslichen Harzen in den zur Bereitung von Polituren geeigneten Zustand. Das Verf. bezweckt die Herst. von Tischlerpolituren aus Manilakopal, Sandarac und anderen alkohollösl. Harzen. Die bisherigen Verss., derartige Harze zu diesem Zwecke statt des teuren Schellacks zu verwenden, sind stets daran gescheitert, daß diese Harze sich schon bei gewöhnlicher Temp. mit dem Polieröl verbinden und damit eine schmierige und klebrige M. bilden, so daß es nicht gelingt, diese Harze auf der zu polierenden Fläche so fein zu verteilen, wie dies mit Hilfe sehr geringer Ölmengen durch eine alkoh. Schellacklg. erreicht werden kann. Es wurde nun gefunden, daß die genannten und andere alkohollösliche Harze durch Erhitzen mit fettem Öl die Eigenschaft erlangen, das zum Polieren erforderliche Öl abzustoßen und sich daher wie Schellack verarbeiten lassen; die damit erzielten Polituren sind von denjenigen des Schellacks nicht zu unterscheiden. Demnach besteht das neue Verf. darin, daß Manilakopal, Sandarac oder andere alkohollösliche Harze im gepulverten Zustand mit 1—5% fettem Öl innig vermischt, langsam bis zur dickflüssigen Beschaffenheit erhitzt werden u. die dickflüssige M. während etwa  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. unter fortwährendem Umrühren in diesem Zustand erhalten wird. Von den Kopalen lassen sich nur die alkohollöslichen Manilasorten für den vorliegenden Zweck verwenden, nicht aber die alkoholunl. Kauri- und Zansibarkopale.

Kl. 28a Nr. 198782 vom 9/4. 1907. [2/6. 1908].

Carl Feuerlein, Feuerbach-Stuttgart, Verfahren zum Entfärben von Gerbstoffextrakten. Die Entfärbung von Gerbstoffextrakten, namentlich des stark (rot) gefärbten Mangroveextrakts, gelingt mit den bisher angewandten Bleichmitteln Sulfit, Bisulfit, Rongalit, bezw. Hydrosulfit, Natriumhypophosphit nicht besonders; ohne Gerbstoffverlust soll nun eine vollständige und dauernde Entfärbung mittels Chromoverbb., z. B. Chromochloridsulfat, -acetat u. a. bewirkt werden können. Dabei spielt neben dem Reduktionsvorgang ein physikalischer Vorgang, nämlich ein teilweises Verdecken der roten Farbe des Mangroveextraktes durch den schmutzig olivgrün gefärbten Chromgerbstofflack, eine Rolle. Bei schwächer gefärbten Extrakten, z. B. Quebrachoextrakten, genügt schon ein bloßer Zusatz eines Chromisalzes, um sie vollständig zu entfärben. Als Chromisalze eignen sich besonders basische Salze, z. B. basisches Chromisulfat oder -chlorid, organische komplexe Chromsalze, sogen. Chromgerbestralte, ferner die Chromsalze schwacher SS., wie Ameisensäure, Essigsäure, Thiochwefelsäure, schweflige Säure.

Kl. 40c. Nr. 199258 vom 30/5. 1907. [10/6. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Gewinnung von Elektrokupfer aus oxydischen Erzen oder kupferoxydhaltigen Zwischenerzeugnissen. Das Verf. ist ein kombiniertes, indem es die elektrolytische Raffination des Kupfersteins mit der unmittelbaren Gewinnung des Kupfers aus Erzen zu einem Prozesse vereinigt, und ist gekennzeichnet durch die gleichzeitige Verwendung von aus dem



reichen Rohmaterial erschmolzenen Anoden, stark rotierenden Kathoden und schwefliger Säure in dem aus durch Auslaugen der armen Erze gewonnenen Kupferlaugen bestehenden Elektrolyten. Die schweflige Säure wirkt als Depolarisator und gibt außerdem dem Elektrolyten den erforderlichen Gehalt an freier S.; an der Anode werden nur Kupfer und Eisen gelöst, während an der Kathode nur Kupfer ausgeschieden wird; der Elektrolyt wird beständig kupferärmer und eisenreicher, bis fast alles Kupfer durch Eisen ersetzt ist; in diesem Moment wird die Lsg. entfernt u. durch eine frische ersetzt, welche gleichfalls durch Auslaugen von Erz erhalten wurde.

**Kl. 40 c. Nr. 199437** vom 13/12. 1906. [13/6. 1908].

**Karl Kaiser**, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Behandlung von Erzen und Hüttenerezeugnissen, die flüchtige Metalle neben nicht flüchtigen enthalten, im elektrischen Ofen*. Das neue Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Erze etc. im elektrischen Ofen geschmolzen und vor der Behandlung mit reduzierendem Gas erst in demselben Ofen einer Vorbehandlung mit oxydierenden Gasen, wie Luft, unterworfen werden. Diese Vorbehandlung mit Oxydationsgasen gestattet eine vollständige Trennung der flüchtigen Metalle von den nicht flüchtigen, z. B. die *Trennung des Zinks von Eisen in Kiesabbränden* u. dgl. Die Luftbehandlung begünstigt wesentlich die Trennung der einzelnen Metalle, die sich scheinbar in einer Art Legierung in manchen Rohstoffen befinden. Die *Luftbehandlung* erweist sich auch bei *sulfiden Erzen* sehr vorteilhaft, da das vorgängige Rösten derartiger Erze fortfallen kann, indem man z. B. die Erze direkt im *elektrischen Ofen* erhitzt und in die geschmolzene M. Luft einbläst oder durchsaugt, worauf man nach genügender Oxydation die reduzierenden Gase einwirken läßt.

**Kl. 78 c. Nr. 198703** vom 9/6. 1905. [29/5. 1908].

**Wenceslaus Nikolsky**, St. Petersburg, *Verfahren zum Abdestillieren des Lösungsmittels aus frisch bereiteten Strängen rauchlosen und rauchschwachen Pulvers*. Dieses Verf. ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die Stränge sofort nach ihrem Austritt aus der Presse, wo sie also noch einen großen Teil des sich leicht ausscheidenden Lösungsmittels enthalten, in einem geschlossenen Raum allmählich erwärmt werden; die sich hierbei entwickelnden Dämpfe des Lösungsmittels werden in einem Kühler unter gleichzeitiger Anwendung vom Kompression kondensiert, während die sich nicht verdichtenden Dämpfe ihrer ursprünglichen Entstehungsstelle wieder zugeführt werden, so daß sich die Stränge stetig in einer hinreichenden Atmosphäre von Lösungsmittel befinden, infolge dessen sich keine feste Rinde auf der Strangoberfläche bilden kann, und auch ein vollständiges Austrocknen des Stranges vermieden wird. Nach genügendem Trocknen der Stränge werden dieselben allmählich abgekühlt.

**Kl. 80 b. Nr. 199243** vom 15/12. 1907. [6/6. 1908].

**Charles de la Roche**, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines weißen Portlandzements*. Einen weißen und daher färbungsfähigen Portlandzement erhält man nun, indem man *Glas*, *Feldspat* od. dgl. mit *Tonerde* oder *Tonerdehydrat* (an Stelle des bisher zu gleichem Zweck benutzten Kaolins) mit gebranntem oder gelöschtem *Fettkalk* (statt kohlen-sauren Kalks wie bisher) mischt und das Gemenge brennt. Auch kann man eine künstliche *Puzzolanmasse* herstellen, indem man *Glas*, *Feldspat* od. dgl. mit *Tonerdehydrat* brennt, nach dem Abkühlen pulvert und mit 2—3 Vol. gebranntem oder seinem Äquivalent an gelöschtem Kalk vermischt und verarbeitet.