POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach
P. 52/1908

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

79. JAHRGANG (5. FOLGE. 12. JAHRGANG) 1908. I.

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ.
SEITE 1—1352.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1908.

POLITECHNIKA ... BIBLIOTEKA GŁÓWNA

P.52/1908

Wykreślono z inwentarza

Czytelnia Czasopism

20142

Wykreślono z inwentarza

Akc. Cz. B. 1964 Nr 220

P.54/1908
BIBLIOTEKA GŁÓWNA POLITECHNIKA ŚLĄSKA w Gliwicach

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 1. 8. Januar.

Apparate.

H. J. Reiff, *Leuchtschilder für den Experimentiertisch bei verdunkeltem Hörsaal.* Damit bei empfindlichen Dunkexperimenten weder das Auditorium, noch der Experimentator durch eine zum Suchen von Gegenständen angezündete Lampe geblendet werden, empfiehlt der Vf. Blechschilder in Gestalt von Zahlen oder Buchstaben, die mit Leuchtfarbe bestrichen sind. Leuchtende +- und —-Zeichen für Drahtanschlüsse sind ebenfalls zu empfehlen, sowie kleine Schilder zur Bezeichnung der Stellen, an denen eine Leuchtwrkg. zu erwarten ist (Tribo- oder Chemilumineszenz). Zu beziehen von ARTHUR PFEIFFER-Wetzlar. (Physikal. Ztschr. 8. 826. 1/11. [22/9.] 1907. Wetzlar.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Soltsien, *Verbesserung an Scheidetrichtern, bezw. Glashähnen.* Wenn man die Achse eines eingeschliffenen, durchbohrten Zapfens eines Glashahnes nach beiden Seiten hin erheblich verlängert, so erreicht man damit, daß die Drehung des Zapfens leichter, viel sicherer u. besser zu regulieren ist. Besonders bewähren sich derartige Scheidetrichter gut. (Pharmaz. Ztg. 52. 971. 20/11. 1907.) BLOCH.

H. Guilleminot, *Neuer Meßapparat für X-Strahlen.* Als Einheit der Intensität des Strahlungsfeldes gilt der vierfache Wert derjenigen Intensität, welche die gleiche Lumineszenz hervorruft, wie 0,02 g $RaBr_2$ von der Aktivität 500000, das in kreisförmiger Oberfläche von 1 cm Durchmesser ausgebreitet ist und sich 2 cm von der fluorescierenden Oberfläche entfernt befindet. Die Einheit der Strahlungsmenge ist dann die in einer Minute von dem Strahlungsfeld mit der Intensität Eins gelieferte. Vf. beschreibt einen App., der die Einstellung u. Messung in diesen Einheiten gestattet. Außer der Fluoreszenz ist auch die Widerstandsänderung des bestrahlten Se eine zur Messung u. Dosierung der X-Strahlen geeignete Eigenschaft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 711—13. [28/10.* 1907.].) LÖB.

H. Ley u. H. Gorke, *Über einen Apparat zur vergleichenden Beobachtung von Fluoreszenzerscheinungen.* Den Vorrichtungen, welche den Zweck haben, Fluoreszenzerscheinungen von möglichst geringer Intensität sichtbar zu machen, fügen Vff. einen *Apparat* hinzu, welcher gestattet, *vergleichende Beobachtungen* auf diesem Gebiet anzustellen. Das Prinzip ist folgendes: Man erzeugt mittels einer Linse in der zu untersuchenden Fl. einen Lichtkegel u. beobachtet das senkrecht zur Richtung der erregenden Strahlen austretende Fluoreszenzlicht. Zur Vergleichung der Fluoreszenzerscheinungen in zwei verschiedenen Fll. werden in den beiden, mit planparallelen Wänden versehenen Gefäßen durch eine helle Lichtquelle von unten her zwei Lichtkegel erzeugt. — Durch zwei Figuren erläutern Vff. die Einrichtung des App.; geliefert wird derselbe vom Universitätsmechaniker F. KÖHLER, Leipzig-R. — Für die weitere Charakteristik der Fluoreszenz ist es stets zu empfehlen, die Art des erregenden Lichtes durch Anwendung farbiger Gläser (meist blauer) oder anderer geeigneter Lichtfilter zu ändern.

Handelt es sich um Fluorescenzen von sehr geringer Intensität, so gibt man in den einen Trog die Lsg., in den anderen das Lösungsmittel. Da man die Lichtkegel beider Gefäße dicht nebeneinander beobachtet, so ist in fast allen Fällen die Entscheidung möglich, ob eine nennenswert fluorescierende Lsg. vorliegt. — Die Empfindlichkeit bestimmt man nach TSWETT mit Hilfe einer wss. Eosinlsg. Bei einer Konzentration von 10^{-6} Molen pro Liter war die Fluorescenz noch äußerst intensiv, und erst bei 3×10^{-9} Molen wurde das Ergebnis zweifelhaft. Es besteht die Möglichkeit, daß diese letzte Konzentration noch nicht die Grenze bildet, sondern daß eine intensivere Lichtquelle auch in einer stärker verd. Lsg. noch Flourescenz erzeugt. Verwendet wurde eine Bogenlampe, die bei 47 Volt Spannung mit 12 Amp. Stromstärke brannte. — Selbst in reinen Fll. (ohne Zusatz fluorescierender Stoffe) zeichnet sich ein schwacher Lichtkegel auf dunklem Hintergrunde ab, zweifellos zum Teil eine Folge diffuser Reflexion. Einigen Fll. aber scheint eine gewisse Luminescenz eigen zu sein; Bzl. zeigt einen Lichtkegel von mattbläulicher Farbe, A. einen mehr weißlichen. Die Verschiedenheit der Strahlung bleibt auch bei Einschaltung mehrerer Blauscheiben bemerkbar; sie wurde einwandfrei auf photographischem Wege erwiesen. Die für letzteren Zweck getroffene Einrichtung wird eingehend beschrieben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4473—76. 9/11. [12/10.] 1907. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Duclaux, *Katalytische Funktion der Kolloide.* In einer *kolloidalen* GRAHAMschen *Ferrihydroxydlösung* (Fe_2Cl_6, n Fe_2O_3) besteht keine Beziehung zwischen der Gesamtmenge Fe und der katalytischen Wrkg. auf H_2O_2. Bei Annahme einer Rk. erster Ordnung: $\log q = \log q_0 - kt$, schwankt k mit dem Wert n. Nach dem Vf. ist das Fe_2Cl_6 der aktive Teil des Kolloids, so daß die katalytischen Wrkgg. von dem im Chlorid enthaltenen aktiven Fe bestimmt sind, d. h. die katalytische Eigenschaft ist eine Eigenschaft des Ions, während der hydrolysierte Anteil der Lsg. wirkungslos ist. Vf. sucht diese Hypothese durch Verss. zu stützen, zumal solche, bei denen durch Salzzusatz das Fe_2Cl_6 umgesetzt wird, nicht aber das Hydrat. In der Tat bewirken äußerst geringe Mengen von K_2SO_4 u. $Fe(CN)_6K_4$ starke Hemmungen der Katalyse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 802—4. [11/11.* 1907.].) LÖB.

Joh. Koenigsberger, *Über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern und die Elektronentheorie derselben.* Eine große Anzahl von festen chemischen Verbb., Oxyde und Sulfide leiten den Strom wie Metalle, manche mit negativem, manche mit positivem Temperaturkoeffizienten. Ein chemischer oder physikalischer Wassergehalt kann dabei zu Komplikationen (wie unipolare Leitung, Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke und Elektrolyse) führen. Man kann die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur mit einer willkürlichen Konstanten unter Benutzung ähnlicher Temperaturkoeffizienten, wie sie für Metalle gelten, darstellen (KOENIGSBERGER und REICHENHEIM, Physikal. Ztschr. **7**. 570; C. **1906**. II. 850). Die Formel läßt sich vom Standpunkt der Elektronentheorie aus der Abdissoziation von Elektronen aus dem metallisch leitenden Körper erklären. Die Leitfähigkeit ist der Konzentration der Ionen im ccm proportional. Die Tatsache, daß die elektropositiven Elemente Leiter, die elektronegativen Isolatoren sind, läßt sich nur durch die Existenz freier negativer Elektronen erklären. Die Formel zeigt, daß es einen Punkt gibt, wo der Temperaturkoeffizient Null wird, und das Oxyd oder Sulfid sich wie ein Metall verhält. Wahrscheinlich gilt die Formel für alle festen Körper, die nicht Salzcharakter besitzen. Die Formel gilt

auch für den Widerstand der metallischen Modifikationen der *Halbmetalle* (Graphit, Si, Ti, Zr). Die Dissoziationswärme scheint in dieser Reihe mit steigendem At.-Gew. abzunehmen. Der Umkehrpunkt liegt für *Graphit* oberhalb 800°. Einigermaßen reine, durchsichtige *Oxyde* leiten ebenfalls nur metallisch; bei niedriger Temperatur lagert sich das elektrolytische Leitvermögen von eingeschlossenen Verunreinigungen darüber. Amorphe *Salze* leiten auch in scheinbar festem Zustande elektrolytisch. Die elektronentheoretischen Formeln geben für Thermokraft und Peltierwärme nur eine ungefähre Übereinstimmung mit den Versuchsresultaten, weil einzelne in die Formeln eingehende Größen nur ungenau bekannt sind. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 386—92. 30/10. [16/9.*] 1907. Freiburg i. Br.-Dresden.)
W. A. ROTH-Greifswald.

L. Bloch, *Freie Weglänge und Zahl der Elektronen in den Metallen.* Auf Grund mathematischer Ableitungen (cf. Original) kommt Vf. zu dem Schluß, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen in allen Metallen Werte von gleicher Größenordnung besitzt; die besten Leiter geben die größten Werte. Die Zahlen schwanken von $1{,}5 \times 10^{-8}$ bis $0{,}7 \times 10^{-8}$, falls man die Prinzipien der kinetischen Gastheorie auf die Metalle anwendet. Bei Annahme des Wertes $1{,}88 \times 10^{7}$ für $\frac{e}{m}$ ist die Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit etwa $0{,}5 \times 10^{23}$. Die Berechnung der Anzahl der Metallatome in einem ccm gestattet auch das Verhältnis der Elektronenanzahl zu der Atomanzahl auszudrücken. Dieses Verhältnis wächst mit der Leitfähigkeit der Metalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 754—57. [4/11.* 1907.].)
LÖB.

Richard Lorenz, *Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.* Gegenüber den Einwänden ARNDTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3612; C. **1907**. II. 1577) stellt Vff. fest, daß die Gleichung $\lambda\eta$ = konst., auf die er seine Schlüsse aufbaut, bei den vom Vf. untersuchten Salzen empirisch nicht zutrifft, daß ferner bei der Annahme der Ionenbeweglichkeiten als umgekehrt proportional den Zähigkeiten daraus nicht die vollständige Dissoziation folgt, und daß schließlich alle Schlüsse, die sich auf Substitution der inneren Reibung an Stelle der Ionenreibung stützen, hinfällig werden, natürlich auch für Gemische von Borsäure u. Natriummetaphosphat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4378—80. 9/11. [24/10.] 1907. Zürich. Lab. f. Physik. Chem. u. Elektroch. am Polytechnik.)
MEUSSER.

W. Scheffer, *Mikroskopische Untersuchungen der Schicht photographischer Platten.* Die Entw. der schwarzen, das negative Bild darstellenden Körner beginnt an außerordentlich feinen Keimen, die das latente Bild darstellen. Sie befinden sich in der Umgebung von sogen. Ausgangskörnern, die sich in den Entwicklern nicht lösen. Die Entw. kommt dadurch zustande, daß sich in der belichteten u. entwickelbaren Schicht neben diesen keimtragenden Ausgangskörnern noch andere Körner befinden, die wahrscheinlich durch Elektrolyse im Entwickler gel. u. sofort wieder in anderer Form an den Keimen der Ausgangskörner als schwarzes, entwickeltes Korn niedergeschlagen werden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 490—91. 30/10. [18/9.*] 1907.)
W. A. ROTH-Greifswald.

A. Dufour, *Der Einfluß des Druckes auf die Absorptionsspektra von Dämpfen.* Den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 173; C **1907**. II. 1302) mit nitrosen Dämpfen angestellten Verss. läßt Vf. solche mit *Bromdämpfen* folgen. Mit wachsendem Druck werden alle Linien verschwommen. Die Lichtabsorption im Spektrum ist für CO_2 viel größer als für Luft und Wasserstoff. Einige Linien behalten bei wachsendem Druck ihre Wellenlänge, die Mehrzahl vergrößert sie. Die Bromlinien

weisen im Gegensatz zu anderen druckempfindlichen Linien keinen Zeemaneffekt auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 757—58. [4/11.* 1907.].) LÖB.

Anorganische Chemie.

D. Venditori, *Über das Verhalten der Chlorate und Perchlorate bei den Reduktionserscheinungen.* Charakteristisch für das verschiedene Verhalten von *Überchlorsäure* und *Chlorsäure* ist die Einw. von metallischem, fein verteiltem Aluminium, nur Chlorsäure wird dabei zu Salzsäure reduziert, Überchlorsäure dagegen nicht. So wurden 100 ccm einer wss. 1%ig. verd. Kaliumperchloratlsg. mit 4 ccm konz. H_2SO_4 und 1 g Aluminium behandelt, wobei lebhafte Rk. eintrat, ohne daß Chlorsäure oder HCl sich bildete. Dasselbe Verhalten zeigten Ammoniumperchloratlsgg. verschiedener Konzentration gegen H_2SO_4 und Al, wobei die Überchlorsäure offenbar an Al gebunden bleibt. Dagegen tritt bei Behandlung wss. Lsgg. von Kaliumchlorat mit H_2SO_4 und fein verteiltem metallischen Al Reduktion zu Salzsäure ein, und zwar, wie ein Vers. mit 50 ccm einer wss. 1%ig. Kaliumchloratlsg. nach Zusatz von 4 ccm reiner, konz. H_2SO_4 und 4 g Al beim 2-stdg. Erhitzen zeigte, quantitativ. Diese Beobachtungen können von Nutzen bei der quantitativen Analyse von Chloraten, wie auch in der Technik der Sprengstoffe sein. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 383—86. 21/10. [3/9.] 1907.) ROTH-Cöthen.

F. M. Jaeger, *Über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des natürlichen Schwefelantimons unter dem Einflusse der Lichtstrahlung.* Das spezifische Leitungsvermögen des *Antimonits* wird durch Beleuchtung mit Licht von bestimmter Wellenlänge außerordentlich stark erhöht. War eine elektrische Glühlampe von 110 Volt 16 cm vom Präparat entfernt, so stieg das Leitungsvermögen im weißen Lichte bis zu 210%, im roten bis zu 205%, im orangefarbenen bis zu 150%, im grünen bis zu 118% und im blauen bis zu 175% seines ursprünglichen Wertes, dabei war der Lichteffekt in allen 3 krystallographischen Hauptrichtungen ganz analog. Die einzelne Lichtstrahlung erzeugt keinen elektrischen Strom im Stabe. Temperaturerhöhung wirkt nur schwach und bei diversen Stäben des Minerals oft in entgegengesetzter Richtung. Bei dauerndem Durchleiten des Stromes wird der spezifische Widerstand stets kleiner. Nach Entfernen der Lichtquelle geht das Leitungsvermögen erst schnell, dann langsamer fast auf den ursprünglichen Wert zurück (Dauer ca. 20 Minuten). Schmilzt man den Körper u. läßt ihn krystallinisch erstarren, so wird der spezifische Widerstand einige tausendmal kleiner, die Lichtempfindlichkeit schwindet total und wird auch nicht zurückerhalten. Pulvert man das Mineral, so ändert sich der Widerstand nicht beträchtlich, die Lichtempfindlichkeit geht aber auch total verloren. Die ganze Erscheinung ist also wohl der makrokrystallinen Struktur eigen, durch Versuche wurde ausgeschlossen, daß sie nicht auf Verunreinigungen (etwa phosphorescierendem CaS oder SrS) beruht. Der Techniker wird die Lichtempfindlichkeit des Antimonits zu berücksichtigen haben. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 45—49. 12/11. 1907. Zaandam.) ETZOLD.

N. Parravano u. **C. Marini**, *Über die Unterphosphorsäure.* (Cf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 203 und 305; C. **1906**. II. 305 und 1159.) Seitdem ist die Arbeit von ROSENHEIM, STADLER und JACOBSOHN erschienen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2837; C. **1906**. II. 1302), in der auf Grund von ebullioskopischen Bestst. am Methylester für die einfache Formel plädiert wird. Die Vff. halten ihre Ansicht, daß die Formel zu verdoppeln ist, auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen aufrecht. Zwischen einer freien S. und ihren Salzen bestehen oft ver-

wickeltere Beziehungen, als früher angenommen wurde. Die Arbeit ist sonst ein Wiederabdruck der früheren Publikationen. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 268—84. Rom. Lab. f. allgem. Chem. d. Kgl. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

N. Parravano und M. Fornaini, *Über die Hydrate des Natriumsulfids.* Das bekannteste der Hydrate des Schwefelnatriums ist das Novohydrat, während die Angaben über die Hydrate mit 6, $5^1/_2$, 5 und $4^1/_2$ Mol. H_2O noch vielfach lückenhaft und oft widersprechend sind. — Novohydrat, $Na_2S,9H_2O$. B. beim Krystallisieren der Lsgg. bei gewöhnlicher Temperatur. Prismen und quadratische Oktaeder. Die gesättigte Lsg. erstarrt bei —10° zum Kryohydrat, das 9,34% des wasserfreien Sulfürs enthält. Beim Schütteln im Thermostaten mit W. liefert es folgende Reihe gesättigter Lsgg.: bei 10° 13,36% Na_2S, 15° 14,36, 18° 15,30, 22° 16,2, 28° 17,73, 32° 19,09, 37° 20,98 und 45° 24,19% Na_2S, bezogen auf wasserfreies Salz auf 100 g Lsg. Bei 48,9° verwandelt sich das Novohydrat in das Hydrat $Na_2S,5^1/_2H_2O$. — Hexahydrat, $Na_2S,6H_2O$. B. a. Man läßt einen H_2S-Strom durch eine Lsg. von NaOH in 75%ig. A. streichen, bis sich die Fl. auf 42—44° erhitzt und Krystalle ausscheidet. b. Man erhitzt eine Lsg. von 30 g NaOH in 100 g W. auf 60—65°, löst darin $Na_2S,9H_2O$, filtriert über Glaswolle und läßt ruhig auskrystallisieren. Unter 48° geht das Hexahydrat in das Novohydrat über, es liefert folgende gesättigte Lsgg.: bei 50° 26,7% Na_2S, 60° 28,1, 70° 30,22, 80° 32,95 und 90° 36,42% Na_2S. Gegen 91,5° erweicht das Hexahydrat und verwandelt sich in das Hydrat $Na_2S,5^1/_2H_2O$. Dieses entsteht aus einer Lsg. von NaOH in 95%ig. A. beim Durchleiten von H_2S und Umkrystallisieren des Novohydrats aus einer NaOH-Lsg. beim Erhitzen auf 100°. Man kann also durch Umkrystallisieren des Novohydrats aus einer NaOH-Lsg., je nach der Konzentration der Lsg., die Hydrate mit 6 oder $5^1/_2H_2O$ erhalten; aus der konzentrierteren Lsg. scheidet sich das Hydrat mit $5^1/_2H_2O$ ab. Durchscheinende Nadeln. Die gesättigten Lsgg. enthalten bei 50° 28,48% Na_2S, 55° 29,27, 60° 29,92, 70° 31,38, 80° 33,95 und 90° 37,20% Na_2S. Bei 94° verwandelt sich das Hydrat $Na_2S,5^1/_2H_2O$ in $Na_2S,5H_2O$. — Die graphische Darst. der Löslichkeiten der 3 Hydrate ergibt, daß das Novohydrat als feste Phase von —10 bis +48,9° existiert, daß es sich, wie bei 48,9°, in das Hydrat $Na_2S,5^1/_2H_2O$, gegen 48° in das Hexahydrat verwandeln müßte, was aber nicht der Fall. Das Novohydrat bietet ein verhältnismäßig seltenes Beispiel für die Verzögerung einer Umwandlung unter Wärmeabsorption. Von 48—48,9° ist das Novohydrat labil in bezug auf das Hexahydrat. Dieses letztere ist stabil zwischen 48—91,5°, das Hydrat $Na_2S,5^1/_2H_2O$ ist labil von 48,9—91,5° und stellt nur von 91,5—94° eine stabile Form dar. Die verschiedenen Ergebnisse von FINGER (POGG. Ann. **128**. 635) und SABATIER (Ann. Chim. et Phys. [5] **22**. 15) erklären sich aus der verschiedenen Konzentration der angewandten Lsgg., indem einmal ein Hexahydrat (FINGER) oder aber ein $5^1/_2$-Hydrat statt des von SABATIER angenommenen Pentahydrats entsteht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 464—69. 6/10. 1907.) ROTH-Cöthen.

De Forcrand, *Bildungswärme des Lithiumoxyds.* Die bisherigen Angaben über die Bildungswärme des Lithiumoxyds von THOMSEN u. GUNTZ weichen stark voneinander ab. Vf. findet für Li_2O, das nach der früher angegebenen Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1321. 1402; C. **1907**. II. 577) rein dargestellt wurde, die Lösungswärme für 15° bei der Auflösung von Li_2O in 4 l W. zu —31,20 Cal., für Li die Lösungswärme unter denselben Bedingungen zu +105,52 Cal., woraus die Bildungswärme folgt: $Li_2 + O = Li_2O + 143,32$ Cal.

Die bei der Bindung von H_2O durch Li_2O entwickelte Wärme beträgt +22,27 Cal. Der früher vom Vf. angegebene Wert +17,04 Cal. ist zu niedrig. Für die Bil-

dungswärme aus den Elementen folgt: $Li + O + H = LiOH + 117,3$ Cal. Für Li_2O_2 werden die Beziehungen festgestellt:

$$Li_2O + O = Li_2O_2 + 9,33 \text{ Cal.}; \qquad Li_2 + O_2 = Li_2O_2 + 152,65 \text{ Cal.}$$

Letzterer Wert entspricht einer Dissoziationstemperatur von 349°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 702—5. [28/10.* 1907.].) LÖB.

B. **Menschutkin**, *Über Krystallisation und Schmelztemperatur molekularer Verbindungen des Magnesiumbromids und -jodids.* (Forts. von C. **1903**. II. 1237; **1906**. I. 334. 335. 646. 647. 1868. 1869; II. 1481. 1715. 1719. 1838. 1839. 1840.) Abschließend seine ausgedehnten Unterss. über die komplexen Verbb. des $MgBr_2$ und MgJ_2 mit verschiedenen organischen Verbb., betont Vf. nochmals die von ihm beobachteten Regelmäßigkeiten, daß nämlich die Krystallisationsfähigkeit jener Molekelkomplexe mit der Krystallsationsfähigkeit der betreffenden organischen Verbb. zusammenhängt, und daß die FF. dieser Komplexe denselben Gang wie die FF. der sie zusammensetzenden organischen Verbb. aufweisen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 814—23. 1/10. 1907. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechn.) v. ZAWIDZKI.

E. v. **Fedorow**, *Die krystallinischen Umwandlungen und das Wachsen in einem festen Mittel.* U. Mk. wurde beobachtet, daß sich aus *Bittersalzlsg.* zunächst eine labile Modifikation $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ ausschied, die nicht die Nadelform des gewöhnlichen Bittersalzes und viel stärkere Doppelbrechung als dieses aufwies. In einem gewissen Moment erschienen dann die Nädelchen, verbreiteten sich rasch und zehrten die vorher gebildeten schönen Krystalle völlig auf. Die genauere Unters. zeigte, daß bei der Berührung der labilen mit der stabilen Modifikation sich ein wenig Fl. absondert, so daß das scheinbare freie Wachsen des festen Körpers in einem festen Mittel also eine Fiktion ist und jener tatsächlich in einer Fl. wächst. Annuaire géol. et minéral. de la Russie **7**. 142—44; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 92—93. 12/11. 1907. Petersburg. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

N. A. **Orlow**, *Über ein neues Neodymsalz.* Erwärmt man in W. suspendiertes *Neodymhydrat* mit einer wss. Lsg. von *Uranylacetat* auf dem Wasserbade, so verwandelt sich der rötliche, schleimige Nd. in ein schweres, krystallinisches, gelbes Pulver von der Zus. $Nd_2(U_3O_{10})_3 \cdot 18H_2O$. Ähnlich verhalten sich *Praseodymhydroxyd*, unreines *Didymhydroxyd* und wasserfreies, in H geglühtes *Neodymoxyd*. Ein *Aluminiumuranat* konnte so nicht dargestellt werden. — Die von SZILARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 1145; C. **1907**. I. 612) gewonnene *Thorium-Uran-Verb.* gehört vielleicht zu derselben Klasse der Uranverbb. — Aluminium- und Chromhydrat lösen sich beim Erwärmen in einer Urannitratlsg. auf; Cr bleibt beim Erkalten gel., das Aluminiumhydrat fällt gelatinös aus. Die *basischen Eigenschaften des Uranyls* sind also schwächer als die des *Neodyms*, etwas stärker als die des *Aluminiums*. (Chem.-Ztg. **31**. 1119. 9/11. 1907.) BUSCH.

G. **Urbain**, *Ein neues Element: das Lutecium, erhalten durch Zerlegung des Ytterbiums von Marignac.* Vf. hat etwa 50 g MARIGNACscher Ytterbiumerde, gewonnen durch Fraktionieren von Yttererden nach dem Nitratverf., von neuem der fraktionierten Krystallisation aus HNO_3, D. 1,3, unterworfen, wobei die ersten Fraktionen, welche noch in geringem Maße das Absorptionsspektrum des Thuliums zeigten, entfernt wurden. Der Rest, die anscheinend reine Ytterbiumerde, wurde in Sulfat verwandelt und der Atomgewichtsbest. unterworfen. Hierbei ergab sich, daß das At.-Gew. nicht konstant war, sondern allmählich von 169,9 auf 173,8 stieg, daß also die vorliegende Ytterbiumerde aus einem Gemisch bestand. Den Haupt-

bestandteil bildete das im Gegensatz zum MARIGNACschen Ytterbium *Neo-Ytterbium* genannte Element, At.-Gew. annähernd 170, während der Rest aus einem neuen, vom Vf. *Lutecium* genannten Element, At.-Gew. nicht wesentlich über 174, bestand. In dem Bandenspektrum des alten Ytterbiums von LECOQ DE BOISBAUDRAN charakterisieren die Bänder α (λ = 559—552) u. β (λ = 576—568,5) wahrscheinlich das Neo-Ytterbium, das Band γ (λ = 517,5—513) das Lutecium.

Die Luteciumfraktion (die am leichtesten l. Nitrate) zeigt im Bogen- u. Funkenspektrum eine große Anzahl von Linien von sehr großer Stärke. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 759—62. [4/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

Otto Hauser, *Über die Einwirkung von Alkohol auf Zirkonsulfat.* Vf. untersucht im Anschluß an seine früheren Arbeiten über *Zirkonsulfat* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2024; Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 185; **54**. 196; C. **1904**. II. 85; **1905**. II. 102) den Nd., der entsteht, wenn man frisch bereitete Lsgg. von Zirkonsulfat mit A. versetzt. Nach den bisherigen Arbeiten über diesen Gegenstand schien es, als ob Zirkonsulfat im Gegensatz zu anderen Metallsalzlsgg. durch wss. A. stärker zers. wurde, als durch reines W. Vf. zeigt in der vorliegenden Arbeit, daß die primär durch A. entstehenden Ndd. gar keine konstante Zus. haben, sondern je nach Temperatur u. Konzentration variieren. Die Ndd. sind also keine chemischen Individuen, sondern Kolloidverbb. Die mit A. erhaltenen Ndd. sind, wenn sie nicht aus allzu verd. Lsgg. gefällt worden sind, in wenig W. ll., was dem Vorhandensein eines basischen Salzes widerspricht. Verdünnt man jedoch die Lsg. in wenig h. W. mit viel W., so entsteht ein flockiger Nd., der die feste Zus. $3ZrO_2, 2SO_3, 8^1/_2 H_2O$ besitzt, was ungefähr den Beobachtungen von BERZELIUS entspricht. Die von ENDEMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **11**. 219) angegebene Verb. $7ZrO_2, 6SO_3$ ist aus der Literatur zu streichen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 363—67. 12/10. 1907. Charlottenburg. Anorg. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

Marcel Guichard, *Über die Jodierung gewisser Elemente im Vakuum.* Zur Darst. von *wasserfreiem Eisenjodür*, z. B., bringt man in ein an einem Ende geschlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase Eisendraht u., durch einen kleinen Bausch von ausgeglühtem Asbest davon getrennt, Jod, zieht die Röhre aus, evakuiert sie, erhitzt das Fe zur Austreibung der in demselben enthaltenen Gase auf 500° und schmilzt die Röhre zu. Man neigt den das Jod enthaltenden Teil der Röhre etwas nach unten und erhitzt die das Fe enthaltende Hälfte in einem Gasofen auf 500°, die andere, das Jod enthaltende Hälfte in einem Luftbade, noch besser in einem durchlöcherten Block aus Gußeisen auf 180°, wobei sich die B. des wasserfreien, krystallinischen, dunkelroten Eisenjodürs langsam vollzieht, ohne daß der Druck im Inneren der Röhre 1 Atm. übersteigt. — In analoger Weise wurde *wasserfreies Nickeljodid* in dunkelgrauen Blättchen und ein noch näher zu untersuchendes *Uranjodid* erhalten.

Handelt es sich um die Darst. leicht flüchtiger Jodide, deren Dämpfe sich mit den Joddämpfen langsam mischen u. so den Zutritt der letzteren zu dem anderen Element verhindern, so verwendet man Röhren, die an 3 Stellen auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden. Diese Röhren sind an beiden Enden in einer Länge von 12 cem leicht nach unten gebogen. Das eine Ende, welches das Jod enthält, wird auf 180°, der mittlere, 35 cm lange, horizontale Teil der Röhre, welcher die zu jodierende Substanz enthält, auf 500° erhitzt, während das andere Ende der Röhre, welches das entstehende Jodid aufnehmen soll, auf 15° gehalten wird. Nach dieser Arbeitsweise läßt sich *Siliciumjodid*, SiJ_4, u. *Aluminiumjodid* leicht darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 807—8. [11/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

A. Dumanski, *Das kolloidale Eisenhydroxyd und Harnstoff.* In seinen früheren Unterss. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36.** 1067; **37.** 213. 502; **38.** 519; C. **1905.** I. 68. 1551; II. 811; **1906.** II. 1474) versuchte Vf. zu beweisen, daß die Koagulationserscheinungen der Kolloide durch Elektrolyte, auf den osmotischen Druck dieser letzteren zurückzuführen sind. Vorliegende Unters. zeigt, daß die Koagulationswirkungen der Nichtelektrolyte ebenfalls durch ihren osmotischen Druck bewirkt werden. Auf Grund dieser Experimentalunterss. entwirft Vf. folgendes Bild des *Koagulationsmechanismus: Kolloidale Lsgg.* sind nichts anderes als Suspensionen von Kolloidbläschen, die mit einer Hülle umgeben sind. Wird in einer derartigen Kolloidlsg. ein Krystalloid aufgelöst, so verteilt es sich zwischen dem Lösungsmittel und den Kolloidbläschen. Er wird in den Kolloidbläschen angesammelt, u. sobald sein osmotischer Druck in denselben einen gewissen Maximalbetrag erreicht, platzt die Hülle dieser letzteren, und das Kolloid fällt aus. In konz. Kolloidlsgg. nimmt durch Zusatz eines Krystalloids das Volumen der Krystalloidbläschen derart zu, daß sie das ganze Lösungsmittel unter B. eines Gelees ausfüllen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39.** 743—51. 1/10. 1907. Kiew. Chem. Lab. d. Polytechnikums.)

V. Zawidzki.

A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniake.* IV. Mitteilung. *Tetraäthylendiamindiaquotetrolkobaltodikobaltisalze,* $\left[Co^{II}\begin{smallmatrix}(OH_2)_2\\(HO)_2\end{smallmatrix}Co^{III}\,en_2)_2\right]X_4$, experimentell bearbeit von G. Jantsch. Es wird eine neue, ebenfalls zu den Olmetallammoniaken gehörige, mehrkernige Äthylendiaminkobaltiakreihe beschrieben (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 2103; C. **1907.** II. 21). Die Salze dieser Reihe entstehen immer, wenn äthylendiaminhaltige Lsgg. von Kobaltosalzen der Luftoxydation unterworfen werden, mit guten Ausbeuten jedoch nur beim Sulfat oder Chlorid. Die Salze sind bläulichrot, mit Ausnahme des Sulfats in W. ll. und darin veränderlich. Sie enthalten auf 3 Co 4 en; das komplexe Radikal $[Co_3\,en_4]$ ist daher vierwertig. Bei Einw. von z. B. HCl, KSCN etc. entstehen immer Diäthylendiaminkobaltisalze, auf 3 Co 2 Mole und 1 Mol Kobaltosalz. 2 Co hatten also je 2 Äthylendiaminmoleküle, das dritte keins. Da sich bei der Spaltung der Salze mit HCl kein Halogen entwickelt, so ist das letztere zweiwertig. Die Summe der Co-Valenzen ist 8, für den inneren Zusammenhalt müssen 4 verbraucht werden. In welcher Weise ergibt die Spaltung mit HCl. Da die Säurereste sämtlich ionisierbar sind, und sämtliche Salze mindestens 2 W. enthalten, so ist anzunehmen, daß die am zweiwertigen Co freien Koordinationsstellen durch H_2O besetzt sind, was zu folgendem Konstitutionsbild führt $\left[Co^{II}\left(\begin{smallmatrix}(OH_2)_2\\HO\\HO\end{smallmatrix}>Co\,en_2\right)_2\right]X_4$. Wahrscheinlich sind diese Verbb. Zwischenprodd. der früher beschriebenen Hexolsalze. Das den Verbb. zugrunde liegende Kobaltokobaltihydroxyd, $Co_3(OH)_8$, entsteht in analoger Weise, so daß seine Konstitution wahrscheinlich dieselbe wie die der hier zu beschreibenden Verbb. ist.

Experimenteller Teil. Darst. des *Chlorids* aus $CoCl_2$. Man versetzt eine Lsg. von 118 g $CoCl_2$ in 150 ccm W. mit 300 g 10%ig. en (Äthylendiamin), filtriert die entstandene Lsg. und läßt sie sich an der Luft oxydieren. Auf Zusatz von NaCl entsteht ein Nd. zweier Salze, von denen das rote das gesuchte, weniger l. ist, und aus seinen hellroten, schwach bläulichen Nädelchen besteht. Aus dem Waschwasser des Nd. entstehen orangegelbe Krystalle von Triäthylendiaminkobaltchlorid. — Darst. des Sulfats aus 145 g $CoSO_4$, gel. in 180 W. und 300 g 10%ig. en, rote, nadelige Krystalle, die zur Reinigung durch $BaCl_2$ in das Chlorid übergeführt und aus dessen Lsg. wieder durch Na_2SO_4 gefällt wurden. — Sulfat, $\left[Co\begin{smallmatrix}(OH_2)_2\\(OH)_2\end{smallmatrix}Co\,[en_2]_2\right]SO_4)_2 + 5H_2O$, bläulich hellrosa Nadeln. — Sulfat mit $7H_2O$ entsteht aus der Lsg.

des Chlorids durch Na_2SO_4 hellrote Nadeln. — *Dithionat*, $[(H_2O)_2Co[(HO)_2Co\,en_2]_2](S_2O_6)_2 + 2H_2O$, bläulich hellrotes, in W. swl. Pulver. — *Chloroplatoat*, $[(H_2O)_2Co[(HO)_2Co\,en_2]_2](PtCl_4)_2 + 2H_2O$. B. aus der Lsg. des Chlorids und Kaliumchloroplatoat, krystallinischer Nd. — *Jodid*, $[(H_2O)_2Co[(HO)_2Co\,en_2]_2]J_4 + 2H_2O$, bräunlichrotes, mikrokrystallines, in W. wl. Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4426—34. 9/11. [Okt.] 1907. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniake.* V. Mitteilung. Über Oktammindioldikobaltisalze. Hydroxoaquotetramminsulfat verliert bei 100° $1^1/_2$ H_2O, nimmt neben W. dann wieder an feuchter Luft 1 H_2O auf unter B. von $\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]SO_4$. Dem Vf. ist jetzt nach vielen Verss. gelungen, zu l. Verbb. aus diesem Salze zu gelangen, da sich herausstellte, daß Ammoniumsalze lösend wirken. So wird das Sulfat durch NH_4Cl in ein in NH_4Cl-Lsg. fast unl., in W. l. Verb. verwandelt, die durch NH_4Cl wieder fällbar und durch Fällungsmittel in andere Salze übergeführt werden kann. Die Unters. hat ergeben, daß die von JÖRGENSEN angenommene Konstitution nicht zutrifft. Sämtliche negative Gruppen sind ionisierbar bei der Zus. $HO \cdot Co(NH_3)_4X_2 = \left[HO{>}Co(NH_3)_4\right]X_2$. Die Hydroxylgruppe addiert kein H aus wss. Säurelsgg., die wss. Lsgg. reagieren nicht alkal. Daraus ist zu schließen, daß die Hydroxogruppen Sauerstoffnebenvalenzen bestätigen in folgender Weise: $O_4S\left[(H_3N)_4Co{-}\begin{matrix}OH\cdot\\\cdot HO\end{matrix}{-}Co(NH_3)_4\right]SO_4$, also in der Art der Hexoltetrakobalti- und Tetroltrikobaltisalze. Das Sulfat dieser Reihe ist schon von GENTELE (Journ. f. prakt. Chem. [1] **3**. 130) u. JÖRGENSEN (Journ. f. prakt. Chem. [2] **31**. 70) erwähnt, bezw. beschrieben worden. Interessant ist die Isomerie zwischen Oktammindioldikobaltisalzen u. Hydroxoaquotetramminkobaltisalzen, z. B.

$$\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Br_2 \quad \text{und} \quad \left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Br_4 + 2H_2O$$

$$\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]S_2O_6 \quad \text{und} \quad \left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](S_2O_6)_2 + 2H_2O.$$

Experimenteller Teil. *Chlorid*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl_4 + 4H_2O$. B. aus 5 g entwässertem Sulfat, 25 g W., 10 g NH_4Cl, dunkelrubinrote, glänzende Kryställchen, die mit NH_4-Oxalat in wss. Lsg. einen krystallinischen, roten Nd., mit K_2HPO_4 dunkelorangerote Blättchen liefern. — *Bromid*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Br_4 + 4H_2O$. B. aus dem vorigen in wss. Lsg. mit KBr glänzende, dunkelrubinroter, in W. ll. Nd. — *Nitrat*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](NO_3)_4$. Bildung analog wie voriges mit $NaNO_3$, hellcarminroter, krystallinischer Niederschlag. — *Rhodanat*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](SCN)_4$. B. analog wie voriges mit KSCN. Kleinkrystallin. violettdunkelrubinroter Nd. — *Dithionat*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](S_2O_6)_2 + 2H_2O$, analog wie voriges mit $Na_2S_2O_3$, hellviolette Nädelchen. — *Sulfat*, $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(H_3N)_4\right](SO_4)_2 + 2H_2O$, violette Nädelchen.

Darst. des Chlorids aus dem basischen Salz von **J. G. Gentele.** Das Ausgangsmaterial wurde nach der von JÖRGENSEN angegebenen Methode durch Luftoxydation einer ammoniakalischen Lsg. von $CoSO_4$ dargestellt. Die Krystalle wurden mit W. verrieben, bis sich nichts mehr löst, der Rückstand mit der doppelten

Gewichtsmenge NH_4Cl und W. behandelt, dann nach Absaugen der NH_4Cl-Lsg. in W. gel. und durch NH_4Cl ausgefällt. Aus der wss. Lsg. der gefällten Verb. entsteht durch NH_4Br gelbes, krystallines Hexamminkobaltbromid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 4434—41. 9/11. [Okt.] 1907. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. **Werner**, *Zur Konstitution basischer Salze und analog konstituierter Komplexsalze.* I. Mitteilung. Verfasser hat gezeigt (siehe vorstehendes Referat und frühere), daß gewisse Metallhydroxydverbindungen fähig sind, mit ihren Hydroxylgruppen in komplexe Verbindungen einzutreten, was sich etwa folgendermaßen formulieren läßt: $X\left(A_4Co\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right\rangle MeXm\right)$, wobei die Metallhydroxyle dieselbe Rolle wie Äthylendiamin in den Äthylendiaminmetallsalzen spielen. Wenn auch die Metallatome und die NH_3-Gruppen auf die Komplexbildungstendenz von Einfluß sein werden, so werden sie sie doch prinzipiell nicht ändern, so daß den Hexol-, Tetrol-, Diol-Verbb. der Kobaltammoniake auch NH_3-freie Verbb. mit folgenden komplexen Radikalen entsprechen:

$$\left[Me\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Me\right)_2\right] \qquad \left[Me\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Me\right)_2\right] \qquad \left[Me\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Me\right)\right],$$

in denen die Metallatome noch Wassermoleküle enthalten können.

Beim Studium der basischen Salze hat Vf. eine weitgehende Bestätigung seiner Vermutung gefunden, die zunächst für Hexolsalze gezeigt wird.

a) Hexolsalze. 1. mit vier gleichen Metallatomen. Folgende, in Koordinationsformeln geschriebene Salze sind bekannt. a) *Calciumsalze*, $\left[Ca\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Ca\right)_3\right]Cl_2 + 13H_2O$; $\left[Ca\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Ca\right)_3\right]Br_2 + 13H_2O$; $\left[Ca\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Ca\right)_3\right]J_2 + 13H_2O$; $\left[Ca\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Ca\right)_3\right](CN)_2 + 12H_2O$. Einige Forscher haben durchweg $12H_2O$ angegeben. Sämtliches W. wird beim Trocknen abgegeben, wobei die Verbb. $\left[Ca\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Ca\right)_3\right]X_2$ entstehen. Beim Behandeln der Verbb. mit wenig W. wird $Ca(OH)_2$ abgeschieden. — b) *Magnesiumsalze*, $\left[Mg\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Mg\right)_3\right]Br_2 + 9H_2O$, verliert beim Trocknen $6H_2O$. — c) *Zinksalze*, $\left[Zn\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Zn\right)_3\right]SO_4$, wasserfrei u. mit 3, 5, $7H_2O$; $\left[Zn\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Zn\right)_3\right](NO_3)_2$, wasserfrei und mit $1H_2O$; $\left[Zn\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Zn\right)_3\right]Cl_2$; $\left[Zn\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Zn\right)_3\right]\begin{matrix}CO_3\\CO_3\end{matrix}>Zn$. Letzteres ist künstlich erhalten worden, wie eine Anzahl analog zusammengesetzter Salze mit zweibasischen SS. entsteht, und ist auch Bestandteil des Minerals Hydrozinkit. — d) *Kupfersalze*, $\left[Cu\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cu\right)_3\right]Cl_2$, in der Natur als Atakamit, krystallisiert rhombisch bipyramidal; $\left[Cu\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cu\right)_3\right]Br_2$, synthetisch, dem vorigen ähnlich. $\left[Cu\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cu\right)_3\right](NO_3)_2$, natürlicher *Gerhardtit*, auch künstlich dargestellt, rhombisch bipyramidal. $\left[Cu\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Cu\right)_3\right]SO_4$. — *Brochantit*, rhombisch pyramidal; $\left[Cu\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Cu\right)_3\right]SO_4 + H_2O$. — *Lampit*, rhombisch bipyrimidal, $\left[Cu\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Cu\right)_3\right](NO_3)_2$, federartig gruppierte Krystallnadeln. — $\left[Cu\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Cu\right)_3\right](ClO_3)_2$. — $\left[Cu\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Cu\right)_3\right](JO_4)_2 + 4H_2O$, mkr. Krystalle. — $\left[Cu\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Cu\right)_3\right]S_2O_6$. — e) *Kobaltsalze*, $\left[Co\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Co\right)_3\right]Cl_2$, künstlich er-

halten. — $\left[Co\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Co\right)_3\right]CO_3$. B. aus konz. Lsgg. von $Co(NO_3)_2$ + Kalkspat. — $\left[Co\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Co\right)_3\right]\begin{matrix}CO_3\\CO_3\end{matrix}Co$, durch Einw. von konz. $Co(NO_3)_2$-Lsgg. auf Aragonit.

2. Hexolsalze mit zwei verschiedenen Metallatomen. Hexolsalze können aufgefaßt werden als Verbb., in denen $6H_2O$ durch 3 Mol. $Me(OH)_2$ ersetzt sind, oder als $Me\text{-}X_2$-Salze, an die trimolekulares Metalldihydroxyd angelagert wird, etwa wie $Me_2(OH)_4Me<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}MeX_2$. Letztere Auffassung läßt voraussehen, daß das Metalldihydroxyd sich als Ganzes an Salze davon verschiedener Metalle wird anlagern können. Solche Verbb. sind von MAILHE beschrieben, z. B. $Cu_2(OH)_4Cu<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}ZnCl_2 + H_2O$; $Cu_2(OH)_4Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}CoBr_2 + H_2O$; $Cu_2(OH)_4Cu\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}NiCl_2 + H_2O$; $Cu_2(OH)_4Cu<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Mn(NO_3)_2$. Bemerkenswert sind die Isomorphieerscheinungen an den Hexolsalzen. Die Tatsache, daß die Hexoltetrametallsalze beim Behandeln mit W. in Metalldihydroxyde übergehen, weist darauf hin, daß die Metalldihydroxyde nur selten in monomolekularer, meist in polymolekularer Form bestehen.

b) Komplexsalze, die sich von den Hexolsalzen ableiten. Dies sind Verbb., entstanden durch Ersatz von H der OH-Gruppen durch Radikale R nach dem Typus $\left[Me\left(\begin{matrix}RO\\RO\end{matrix}Me\right)_3\right]X_2$. Führt man an Stelle von R Säureradikale ein, so erhalten wir die Formeln von Komplexsalzen, die zum Teil chemisch (R = AsO), zum Teil mineralchemisch (R = PO_3Me, AsO_3Me, VO_3Me) interessant sind. Von der Gruppe des Schweinfurter Grüns ist z. B. $\left[Cu\left(\begin{matrix}AsO_2\\AsO_2\end{matrix}Cu\right)_3\right](OCOH)_2$; $\left[Cu\left(\begin{matrix}AsO_2\\AsO_2\end{matrix}Cu\right)_3\right](OCOCCl_3)_2$ und viele andere. — Von der zweiten Gruppe Apatit kennt man 1. *Phosphatapite*, z. B. $[Ca_3(PO_4)_2]_3CaF_2$; $[Ba_3(PO_4)_2]_3BaF_2$; $[Cd_3(PO_4)_2]_3CdCl_2$; $[Ca_3(PO_4)_2]_3CaCO_3$, das den Hauptbestandteil der Knochen bildet und als *Podalit* aufgefunden worden ist. — 2. *Arseniatapatite*, z. B. $[Ca_3(AsO_4)_2]_3CaF_2$; $[Ba_3(AsO_4)_2]BaJ_2$; $[Mn_3(AsO_4)_2]_3MnBr_2$. — 3. *Vanadatapatite*, $[Ca_3(VO_4)_2]_3CaF_2$; $[Cd_3(VO_4)_2]_3CdJ_2$; $Pb_3(VO_4)_2]_3PbBr_2$. Wie von den Hexolsalzen, kennt man entsprechend abzuleitende Verbb. der Diolsalze. Dazu gehört die Wagneritgruppe $\begin{matrix}MgO_3P\cdot O\\Me<\\MgO_3P\cdot O\end{matrix}>MgF_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4441—49. 9/11. [Oktober] 1907. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

W. Tichomirow, *Untersuchung der Gleichgewichte in Systemen aus Wasser, Mercurichlorid und Kaliumchlorid.* Vf. bestimmte nach dem VAN'T HOFFschen Verf. die Löslichkeit der Gemische von $HgCl_2$ mit KCl in W. bei 20° und erhielt folgende Werte:

100 g Wasser lösen bei 20°.

g $HgCl_2$	0	2,1	5,97	10,28	13,06	15,76	18,00	19,33	20,33
g KCl.	34,41	35,32	36,35	37,87	38,77	39,66	40,80	41,33	40,70
Bodenkörper . .	(*A*)			→ KCl →				(*B*)	←
g $HgCl_2$	21,98	24,30	27,71	30,63	35,16	38,56	39,34	41,15	42,84
g KCl.	38,72	37,72	36,80	35,54	34,34	34,13	34,18	34,21	34,12
Bodenkörper . .			←	$HgCl_2\cdot 2KCl$	←				(*C*)

g $HgCl_2$	42,38	39,10	34,83	29,00	26,12	25,70	22,87	20,60	20,17
g KCl.	33,23	30,32	26,31	20,35	17,57	17,13	15,00	11,37	9,88
Bodenkörper . .	← $HgCl_2 \cdot KCl$ ←								
g $HgCl_2$	19,93	21,24	22,03	24,70	25,48	26,41	26,00	25,66	25,24
g KCl.	8,95	8,17	7,78	7,46	7,43	7,39	7,09	6,71	6,31
Bodenkörper . .	← $HgCl_2 \cdot KCl$ ←					(*D*)	$2HgCl_2 \cdot KCl$ ←		
g $HgCl_2$	25,14	25,13	25,14	25,16	22,17	16,91	15,72	11,63	(7,39)
g KCl.	5,79	5,60	5,12	4,84	4,05	2,87	2,39	1,12	0
Bodenkörper . .	$2HgCl_2 \cdot KCl$ ←			(*E*)	← $HgCl_2$ ←				(*F*)

Die gleichzeitig ausgeführten Analysen der Bodenkörper ergaben, daß in den einzelnen Teilen der Löslichkeitskurve, welche durch die Buchstaben *A*, *B*, *C*, *D*, *E* und *F* gekennzeichnet sind, folgende Verbb. als Bodenkörper auftreten: längs *AB* KCl, längs *BC* $HgCl_2 \cdot 2KCl$, längs *CD* $HgCl_2 \cdot KCl$, längs *DE* $2HgCl_2 \cdot KCl$ u. längs *EF* $HgCl_2$. Schließlich erwies sich Punkt *B* als sog. Krystallisationsendpunkt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 731—43. 1/10. 1907. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

A. v. Bartal, *Über Lanciens radioaktive Molybdänverbindung.* (Vgl. LANCIEN, C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1434; C. **1907**. II. 784.) Vf. bestätigt die Angaben bezüglich der Darstellung. Das vollständige Auswaschen des Niederschlags, bezw. die Trennung von NH_4NO_3 bereitet Schwierigkeiten. Auch die im Dunkeln hergestellte Verbindung besitzt schwach gelbliche Farbe. Die Aktivität des Produktes (Molybdot) ist vollkommen gleich der des Uranylnitrats, aus welchem es gewonnen wurde. Dieser Nachweis ließ sich führen durch Verwendung eines *aktiven* und eines fast *inaktiven Uranylnitrats;* letzteres lieferte ein *Uranylmolybdat*, welches ebenfalls beinahe gar keine Aktivität besaß. Die Verwendung von Natriummolybdat an Stelle des Ammoniummolybdats ändert an den Eigenschaften des Uranylmolybdats nichts. Hinsichtlich der Aktivität der Verb. spielt das Molybdän gar keine Rolle; mit genau demselben Erfolg kann man es durch eine ganze Anzahl anderer Verbb., bezw. Radikale ersetzen. — Die Stärke der Aktivität der einzelnen Versuchsproben wurde durch Messung der Leitfähigkeit, sowie durch die Einw. auf die photographische Platte verglichen. Selbst das aktivere Uranylmolybdat gibt bei 12-stdg. Einw. auf die Platte nur ganz schwache Wrkg., während nur einigermaßen reines Radiumbromid schon bei 30 Sekunden Einwirkungsdauer ein überexponiertes Bild liefert. (Chem.-Ztg. **31**. 1156—57. 20/11. 1907. Budapest. Chem. Zentralversuchsstation.) JOST.

Fernand Meyer, *Einwirkung von Natrium- und Bariumsuperoxyd auf Gold. Aurate.* Wird Na_2O_2 in einem Ni-Tiegel geschmolzen und gefälltes Gold in die Schmelze eingetragen, so tritt eine lebhafte Rk. ein. Nimmt man nach 10 Minuten langem Erhitzen die M. in W. auf und filtriert das gebildete Nickeloxyd und das unverändert gebliebene Au ab, so erhält man eine grünlichgelbe Lsg. von Natriumaurat, überschüssigem NaOH u. Na_2CO_3, welch letzteres durch die Einw. der CO_2 der Luft und der Flammengase auf die Schmelze entstanden ist. Bariumsuperoxyd reagiert in der gleichen Weise, aber weniger vollständig, wie das Na_2O_2. — Durch Zers. der Auratlsgg. mittels H_2SO_4 unter den von FRÉMY angegebenen Vorsichtsmaßregeln erhält man das *Aurihydrat*, welches die Zus. $Au_2O_3 \cdot 3H_2O$ u. in Übereinstimmung mit den Formeln der Aurate die Formel $Au_2O_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$ besitzt. Durch Behandeln dieses Aurihydrats (*Goldsäure*) mit Natron- u. Kalilauge unter Ausschluß der atmosphärischen CO_2, Eindunsten der Lsgg. im Vakuum im Dunkeln, Sammeln der sich abscheidenden, hellgrünen Nadeln, bezw. durch Einw. der Erdalkalien auf

die Lsgg. der Alkaliaurate, Sammeln, Waschen und Trocknen der hellgrünen Ndd. bei Lichtabschluß wurden die stets etwas carbonathaltigen Aurate $(AuO_2)_2M_2'$, bezw. $(AuO_2)_2M''$ erhalten.

Die Aurate sind in trockenem Zustande in der Hitze beständig; ihr Wassergehalt ist schwer zu bestimmen; in frisch gefällter Form sind die Erdalkaliaurate beinahe gelatinös u. in W. wl., während sich aus dem Filtrat später ein krystallinisches, in W. nur noch zu 1‰ l. Hydrat abscheidet. Die Entwässerung der Aurate vollzieht sich langsam im Vakuum bei Lichtabschluß u. geht beim K-, Ba-, Sr- u. Ca-Aurat bis zu 6, beim Na-Aurat bis zu 2 Mol. W. In gel. Form werden die Aurate durch Hitze u. Licht unter Abscheidung von violettschwarzem, in HCl l. *Goldoxydul*, Au_2O, zers. SO_2 scheidet aus den Lsgg. der Aurate metallisches Au ab, A. reduziert die Aurate in der Hitze langsam unter B. von Au und Aldehyd. Verd. H_2SO_4 und HNO_3 bilden die entsprechenden Alkali- oder Erdalkalisalze und Goldsäure, HCl löst die Aurate unter B. von Goldchlorid und Alkali-, bezw. Erdalkalichlorid. Trockene organische Substanzen, wie z. B. Papier, bilden mit den Auraten in der Hitze explodierende Gemische. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 805—7. [11/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

C. Montemartini und E. Colonna, *Wirkung der Salpetersäure auf einige Legierungen.* Nach früheren Arbeiten des einen der Vff. (Mem. d. R. Acc. d. Sc. d. Torino **1902**; Gaz. chim. ital. **22**. I. 250; C. **92**. II. 30. 313) bestehen zwischen der Natur der *Einwirkungsprodd. von HNO_3 auf Metalle* und der Fähigkeit dieser Metalle W. zu zersetzen, innere Beziehungen. Daran anknüpfend und veranlaßt durch die Arbeit von STANSBIE (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 1071; C. **1907**. I. 324) und durch die Beobachtung, daß sich bei der Einw. von HNO_3 auf Metalle mehr H entwickelt, als sich theoretisch berechnen läßt, studierten die Vff. weiterhin die Veränderlichkeit der Reduktionsprodd. der HNO_3 bei der Einw. derselben in verschiedener Konzentration auf Legierungen. Bei den Verss. wurden Zn-Legierungen angewendet, die ca. 10% eines anderen Metalls enthielten. Es wurde jedesmal eine quantitative NH_3-Best. ausgeführt. Die in folgender Tabelle angegebenen Werte sind die Durchschnittsmengen NH_3, die 1 g der betreffenden Legierung mit der bezeichneten Menge HNO_3 von der angegebenen Konzentration entwickelte. Die Versuchstemperatur betrug 7—10°:

HNO_3	Zn + Mg	Zn + Al	Zn + Cd	Zn + Bi	Zn + Sn	Zn + Cu	Zn + Ag
2500 ccm 0,25%	0,005 41	0,002 53	0,002 46	0,021 42	0,037 26	0,030 78	0,005 97
1000 „ 1,00 „	0,011 49	0,007 58	0,005 17	0,023 60	0,023 22	0,028 20	0,004 44
120 „ 10,00 „	0,017 95	0,027 37	0,008 89	0,027 11	0,011 00	0,017 40	0,002 33
70 „ 27,5 „	0,016 59	0,006 41	0,009 78	0,018 54	0,027 87	0,016 33	0,001 81
45 „ 45,0 „	0,026 56	0,001 32	0,011 81	0,009 84	0,032 99	0,011 19	Spuren
40 „ 60,0 „	0,008 85	—	0,006 19	Spuren	0,018 99	0,004 63	—
30 „ 70,6 „	—	—	—	—	0,005 98	—	—

Bei Einw. der 27,5%igen HNO_3 wurde jedesmal noch auf H geprüft, aber immer mit negativem Erfolge. Die Ergebnisse sind folgende in bezug auf die Menge des entwickelten NH_3: Am meisten erzeugen mit sehr verd. HNO_3 die Legierungen Zn + Ag und Zn + Cu. Für die anderen Legierungen besteht ein Maximum bei Anwendung von HNO_3 von mittlerer Konzentration, nur für die Zn + Sn-Legierung sind 2 Maxima vorhanden. Bei großer Konzentration der HNO_3 verschwindet der NH_3 ganz. (L'Industria Chimica **7**. 293—98. 1/11. 1907. Turin. Lab. d. Chim. docimast. d. R. Polit.) HEIDUSCHKA.

S. Shemtschushny u. N. Jefremow, *Über Phosphorverbindungen des Mangans.* Die Phosphide sind aus dem Grunde sehr interessant, daß man an ihnen den Übergang von Metallegierungen zu den salzartigen Verbb. verfolgen kann. Vff. untersuchten vor allem die Legierungen des P mit Mn um die widersprechenden Angaben über die Zus. der Atomverbb. dieser Elemente zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurden die beiden Elemente in Sandtiegeln unter einer schützenden Schicht von fl. $BaCl_2$ zusammengeschmolzen, auf welche Weise Legierungen mit einem Maximalgehalt von 33 Atom-% P erhalten wurden. Diese letzten dienten dann als Ausgangsmaterial zur Darst. P-ärmerer Legierungen, deren beifolgende Erstarrungstemperaturen mittels des selbstregistrierenden Pyrometers von KURNAKOW aufgenommen wurden:

Atom-% P:	0,0	1,70	4,10	6,52	7,75	9,07	9,50	10,4	10,9
Erstarr.-Temp.:	1260°(a)	1202°	1128°	1074°	1006°	992°	964°(b)	(991°)	1041°
Eutekt.-Temp.:	—	963°	964°	964°	964°	964°	964°	964°	964°
Atom-% P:	13,0	14,0	16,6	18,1	21,7	21,9	24,3	24,6	26,5
Erstarr.-Temp.:	1058°	1075°	1125°	1168°	1237°	1238°	1302°	1308°	1364°
Eutekt.-Temp.:	964°	964°	964°	964°	964°	964°	964°	963°	963°
Atom-% P:	27,6	28,6	28,65	30,1	30,8	31,6	33,4	35,1	36,3
Erstarr.-Temp.:	1374°	1390(c)	1388°	1370°	1362°	1350°	1306°	1286°	1270°
Eutekt.-Temp.:	963°	—	1083°	1083°	1085°	1089°	1094°	1095°	1095°
Atom-% P:	38,3	38,9	40,5	40,6	41,5	42,5	43,4	45,8	46,9
Erstarr.-Temp.:	1202°	1186°	1095°(d)	1122°	1139°	1159°	1168°	1178°	1180°
Eutekt.-Temp.:	1095°	1095°	1095°	1095°	1095°	1095°	1095°	—	—

Aus diesen Temperaturen folgt, daß in dem Konzentrationsintervall von 0 bis 47 Atom-% P das Erstarrungsdiagramm der betreffenden Legierungen aus drei besonderen Kurvenästen besteht, von denen ab — die Löslichkeitskurve des Mn, bc — die Löslichkeitkurve der Verb. Mn_5P_2 und de — die Löslichkeitskurve der Verb. MnP darstellt. Die Verb. P_2Mn_5, welche analog dem Arsenid As_2Ni_5 zusammengesetzt ist, ist außerordentlich beständig und läßt sich über ihren F. 1390° erhitzen, ohne merkliche Zers. aufzuweisen. Der F. der Verb. PMn konnte direkt nicht bestimmt werden. Die Existenz einer solchen Verb. wurde aber sowohl durch den Verlauf des Kurvenzweiges sowie auch durch das Vorkommen analog zusammengesetzter Metallverbb. des As und Sb angezeigt. Die Ausdehnung der eutektischen Linien weist darauf hin, daß nur von Seite der Verb. PMn Mischkrystalle mit einem Maximalgehalt von 56 Atom-% Mn gebildet werden. Durch Unterss. der Mikrostruktur obiger Legierungen wurden die Ergebnisse der thermometrischen Beststt. vollkommen bestätigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 777—87. 1/10. 1907. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) V. ZAWIDZKI.

S. Shemtschushny, G. Urasow u. A. Rykowskow, *Legierungen des Mangans mit Kupfer und Nickel.* Zur Aufklärung der chemischen Natur dieser in technischer Beziehung so wichtiger Legierungen hatten Vff. dieselben einer eingehenden thermometrischen wie auch metallographischen Unters. unterworfen. Legierungen des Mn mit Cu. Die betreffenden reinen Metalle wurden unter fl. $BaCl_2$ in Sandtiegeln zusammengeschmolzen und die Erstarrungstemperaturen ihrer Legierungen mittels des selbstregistrierenden Pyrometers von KURNAKOW aufgenommen:

Atom-% Mn:	0	2,51	9,75	16,85	21,35	23,51	27,30	30,25	34,03
Anfang d. Erstarr.:	1084°	1071°	1005°	942°	919°	892°	880°	870°	868°
Ende d. Erstarr.:	—	1048°	970°	916°	892°	885°	874°	868°	868°

Atom-% Mn:	38,76	48,00	57,75	72,70	80,34	85,51	89,42	95,50	100
Anfang d. Erstarr.:	877°	918°	992°	1091°	1140°	1175°	1200°	1240°	1260°
Ende d. Erstarr.:	873°	905°	947°	1035°	1090°	1129°	1165°	1216°	—

Das aus diesen Zahlendaten konstruierte Erstarrungsdiagramm besteht aus einer einzigen kontinuierlichen Kurve mit einem Temperaturminimum bei 868° und dem Gehalt von 33,5 Atom-% Mn, entspricht also dem III. Kurventypus der ROOZEBOOMschen Klassifikation. Diese Gestalt der Erstarrungskurve, welche mit dem Verlauf der von FEUSSNER u. LINDECK (Abh. phys.-techn. Reichsanstalt 2. 501) bestimmten Leitfähigkeitskurve vollkommen übereinstimmt, deutet darauf hin, daß die betreffenden Metalle eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen (festen Lösungen) bilden. Zu demselben Ergebnis führten auch die Untersuchungen der Mikrostruktur. Dementgegen soll WOLOGDIN (Revue de Metallurgie 1. 25. [1907]) gefunden haben, daß das Erstarrungsdiagramm dieser Legierungen aus vier besonderen Kurvenästen bestehe. Es weise zwei Temperaturminima bei 40 u. 89% Mn und ein Temperaturmaximum bei 18% Mn auf. Vff. sind der Meinung, daß dieses abweichende Ergebnis der thermometrischen Unterss. von WOLOGDIN durch einen bedeutenden Gehalt der betreffenden Legierungen an Kohlenstoff verursacht wurde.

Legierungen des Mn mit Ni ergaben folgende Erstarrungstemperaturen:

Atom-% Mn:	0	7,15	14,81	20,50	30,68	36,20	38,05	39,80	42,00
Anfang d. Erstarr.:	1484°	1483°	1375°	1316°	1225°	1150°	1135°	1112°	1093°
Ende d. Erstarr.:	—	1400°	1315°	1255°	1156°	1105°	1090°	1075°	1064°
Haltepunkte:	—	—	—	—	—	790	803	811	816

Atom-% Mn:	48,82	50,00	52,10	57,15	60,00	71,23	83,60	88,75	100
Anfang d. Erstarr.:	1045°	1037°	1035°	1031°	1033°	1087°	1146°	1189°	1260°
Ende d. Erstarr.:	1037°	1033°	1030°	1030°	1031°	1060°	1108°	1142°	—

Auch ihr Erstarrungsdiagramm besteht aus einer einzigen kontinuierlichen Kurve, die auf B. einer kontinuierlichen Reihe fester Lsgg. hinweist. Zu demselben Ergebnis führte auch die Unters. der Mikrostruktur dieser Legierungen. In dem Konzentrationsintervall von 36—51,5 Atom-% Mn beobachteten Vff. in den Abkühlungskurven dieser Legierungen noch einen zweiten deutlichen Haltepunkt, welcher auf Zerfall der zuerst gebildeten festen Lsgg. unter B. einer Atomverb. (vielleicht MnNi) hindeuten würde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 787—802. 1/10. 1907. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) V. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

V. Auger, *Einwirkung des amorphen Arsens auf die Alkylhalogenderivate.* Das durch Fällen einer salzsauren As_2O_3-Lsg. mittels $SnCl_2$ oder eines Hypophosphits erhältliche amorphe Arsen ist ein chemisch sehr aktiver Körper. — Beim Erhitzen eines Gemisches von amorphem As und *Tetrachlorkohlenstoff* im Rohr auf 160° entsteht Arsentrichlorid und *Kohlenstoffhexachlorid:*

$$6\,CCl_4 + 2\,As = 2\,AsCl_3 + 3\,C_2Cl_6,$$

während ein Gemisch von amorphem As und *Chloroform* unter den gleichen Bedingungen nur Arsentrichlorid, HCl-Gas und amorphen Kohlenstoff:

$$3\,CHCl_3 + 2\,As = 2\,AsCl_3 + 3\,HCl + 3\,C,$$

u. ein solches aus amorphem As u. *Äthylenbromid* oder *Äthylenchlorid* nur *Äthylen*

neben $AsBr_3$, bezw. AsJ_3 liefert. — *Jodmethyl* reagiert mit amorphem As bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur unter B. von *Methylarsinjodid* (Hauptprod.), AsJ_3, $(CH_3)_4AsJ$ und etwas Kakodyljodid. Die analoge Rk. mit Jodäthyl ist erst nach eintägigem Erhitzen auf 100° eine vollständige; es entstehen je 16% AsJ_3 u. $(C_2H_5)_4AsJ$ und 60% $C_2H_5AsJ_2$, aber kein $(C_2H_5)_2AsJ$. Die höheren Alkyljodide reagieren zwischen 120 und 140°.

Ein Gemisch von *Jodoform* u. amorphem As explodiert nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade. In Ggw. von Bzl. oder Toluol als Lösungsmittel bildet sich im Laufe einiger Stunden ein krystallinisches, schweres, schwarzes Öl, welches nicht weiter gereinigt werden konnte, bei der Oxydation mittels HNO_3 in der Kälte aber ein Gemisch von Dijodmethylarsinsäure u. Tetrajodkakodylsäure lieferte. Die Rk. war hier also in folgendem Sinne verlaufen:

$$3CHJ_3 + 2As = (CHJ_2)AsJ_2 + (CHJ_2)_2AsJ,$$
$$(CHJ_2)AsJ_2 + 4HNO_3 = (CHJ_2)AsO(OH)_2 + 4NO_2 + H_2O,$$
$$(CHJ_2)_2AsJ + 3HNO_3 = (CH_2J)_2AsO(OH) + 3NO_2 + H_2O.$$

Die *Dijodmethylarsinsäure*, $(CHJ_2)AsO(OH)_2$, krystallisiert aus W. mit 1 Mol. W. in großen, gelblichen, verwitternden Tafeln und bildet mit 2 Mol. Alkali l. Salze; das Ag-Salz ist ein weißer, in W. unl. Nd. Sd. HNO_3 zers. die S. rasch unter Abspaltung von Jod und B. von Arsensäure, verd. h. Alkalilaugen reagieren im Sinne folgender Gleichung:

$$(CHJ_2)AsO_3H_2 + 2NaOH = CH_2J_2 + AsO_4HNa_2 + H_2O,$$

HCl endlich greift die S. sehr rasch an. — Die *Tetrajodkakodylsäure*, $(CHJ_2)_2AsO(OH)$, wird aus der Lsg. des Na- oder NH_4-Salzes durch verd. HNO_3 in kleinen, schwefelgelben, in W. unl. Krystallen gefällt; l. in 50 Tln. sd. Eg. u. in 8—10 Tln. sd. HNO_3, in letzterem Falle unter rascher Zers. in Arsensäure, Jod und CO_2. Natronlauge zerlegt diese S. wie die vorhergehende in der Hitze in CH_2J_2 und AsO_4HNa_2. Das in W. ll. Na-Salz krystallisiert aus 90%ig. A. in großen, gelblichen Tafeln mit 6 Mol. Krystallwasser. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 808—11. [11/11.* 1907].) DÜSTERBEHN.

K. Krassuski, *Über das disekundäre Butylenmonochlorhydrin*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHCl \cdot CH_3$. Das von L. Henry kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 498; C. **1907**. II. 1489) als neue Verb. beschriebene disekundäre Butylenmonochlorhydrin ist vom Vf. bereits vor Jahren (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 292; C. **1902**. II. 20) erhalten worden. Zur Darst. des *Butylens* ließ Vf. entweder Zinkäthyl auf Acetaldehyd einwirken, verwandelte den resultierenden sekundären Butylalkohol in das Jodid und zers. dieses durch alkoh. Kalilauge, oder er entzog dem Butylenbromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, das Br durch Zinkstaub in verd. alkoh. Lsg. Das nach dem zweiten Verf. gewonnene Chlorhydrin zeigte den Kp_{750}. 136—137° und die D^0. 1,0870. Geht beim Erhitzen mit Anilin im Rohr in Methyläthylketon u. HCl, bei der Einw. von Kalilauge oder von PbO und W. in der Kälte in *disekundäres Butylenoxyd*, $CH_3 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH} \cdot CH_3$, beim Erhitzen mit PbO und W. im Rohr auf 140° in Methyläthylketon und HCl über. — Das nach dem ersteren Verf. dargestellte Chlorhydrin enthält als Verunreinigung eine geringe Menge von normalem Butylenchlorhydrin, deren Ggw. sich bei der Zers. in saurer Fl. durch die gleichzeitige B. von etwas Aldehyd bemerkbar macht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 762—63. [4/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Paul Gaubert, *Über die flüssigen Krystalle zweier neuer Verbindungen des*

Cholesterins. Durch halbstündiges Kochen von *Cholesterin* mit *Glykolsäure* erhält man nach mehrfachem Umkrystallisieren aus $CHBr_3$ einen in langen, weißen Nadeln krystallisierenden Körper, der Doppelbrechung zeigt, aber bei allmählichem Erwärmen auf etwa 110° seine Wrkg. auf parallel polarisiertes Licht verliert. Bei dieser Temperatur ist der Körper geschmolzen, zeigt aber im konvergenten Licht das Kreuz einachsiger Krystalle. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwindet das Kreuz, und die Fl. wird isotrop. Augenfälliger wird die Erscheinung, wenn man eine Verb. mit einem Überschuß an Glykolsäure herstellt, oder wenn man den isotropen Körper bei seiner Abkühlung beobachtet. Bei einem Überschuß an Glykolsäure sind die anisotropen fl. Krystalle bei niedriger Temperatur beständig, werden aber mehr und mehr trüb.

Ersetzt man die Glykolsäure durch *Glycerin*, so erhält man bei längerem Kochen eine Verb. von ähnlichen Eigenschaften. Der eine isotrope Fl. liefernde F. liegt bei etwa 145°. Die anisotrope Fl. liefert gegen 115° feste Krystalle (Sphärolithe). Vf. gibt weiter an, daß reines geschmolzenes *Cholesterin* in zwei Formen erstarrt, deren eine schöne Sphärolithe mit spiralförmigen Auswüchsen bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 722—25. [28/10.* 1907].) LÖB.

J. Houben u. Hans R. Arnold, *Über Chlormethylsulfat.* Verss., das Methylsulfat mittels Chlor oder PCl_5 zu chlorieren, blieben erfolglos, doch konnte das gesuchte Halogenderivat, das zur *Einführung von CH_2Cl-Gruppen in organische Verbb.* dienen soll, schließlich durch *Vereinigung von Monochlordimethyläther mit Schwefeltrioxyd*: $SO_3 + CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ leicht gewonnen werden. — Die Darst. des halogenierten Äthers nach der Methode von WEDEKIND und LITTERSCHEID gelingt am einfachsten wie folgt: Trioxymethylen wird durch Rohseide gepreßt u. mit (5% Überschuß) trocknem, acetonfreiem Methylalkohol zu einem Brei verrieben; letzteren sättigt man unter anfänglichem Kühlen mit Eiswasser in einem starkwandigen Kolben unter Druck mit HCl-Gas, das man einer Bombe entnimmt und bis dicht an seine Oberfläche heranleitet. Von den sich bildenden zwei Flüssigkeitsschichten trocknet man die obere mit $CaCl_2$ u. fraktioniert sie dann. Ausbeute 60% der Theorie an bei 59° sd. Monochlordimethyläther. — Die Addition des SO_3 wird am einfachsten durch Überleiten der Dämpfe über die Oberfläche des stark gekühlten Äthers bewirkt; bei Benutzung der von den Vff. beschriebenen Vorrichtung kann man das Anhydrid direkt aus den im Handel befindlichen Eisenblechbomben herausdestillieren. *Chlormethylsulfat* absorbiert große Mengen SO_3, kann aber durch Dest. im Vakuum hiervon befreit werden. Es ergeben sich dann 27% der Theorie einer an der Luft ziemlich beständigen Fl. vom Kp_{18}. 92°, deren Dämpfe Kork-, wie auch Kautschukstopfen stark angreifen. Das Öl, D^{18}. 1,473, zers. sich mit k. W. langsam, mit w. W. energisch in Methylschwefelsäure, Formaldehyd und HCl. — Als Vff. versuchten, analog auch den *symm. Dichlordimethyläther* (nach DESCUDÉ aus Oxymethylen mit PCl_3 bei Ggw. von etwas $ZnCl_2$ dargestellt; Kp. 103—106°) mit SO_3 zu vereinigen, entstand zu etwa 60% der Theorie ein Liquidum vom Kp_{18-19}. 79°, von welchem jedoch noch zweifelhaft ist, ob wirklich die erwartete chemische Verb., oder nur ein konstant sd. Gemisch der Komponenten vorliegt. Das Prod. ist ganz außerordentlich reaktionsfähig: Von W. wird es mit explosionsartiger Heftigkeit in Formaldehyd und HCl zerlegt; auch A., Aceton oder Eg. zers. es. Lg. und PAe. werden ebenfalls heftig angegriffen, Bzl. wird in stürmischer Rk. unter Entw. von HCl verkohlt. Vermischen sich *Benzoldämpfe* mit solchen des „Dichlormethylsulfats", so verwandeln sie sich momentan in eine Wolke kleiner Kohlenflitterchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4306—10. 9/11. [15/8.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

A. Hantzsch u. J. Oechslin, *Über den Metacetaldehyd.* Die widerspruchsvollen Resultate, welche bei der Best. der *Molekulargröße des Metacetaldehyds* bisher erhalten wurden, beruhen zum Teil auf der Schwerlöslichkeit dieses Stoffes, zum Teil sind sie wohl auch auf seine Neigung zur Depolymerisation zu gewöhnlichem Aldehyd zurückzuführen. Vff. haben nun nachgewiesen, daß der nur in einer einzigen Form existierende Metacetaldehyd in reinem Zustande ganz stabil u. auch in Phenol unverändert l. ist. Die Substanz ist, aus A. umkrystallisiert, völlig geruchlos; beginnt bei ca. 150° zu sublimieren. Sämtliche untersuchten Präparate verhielten sich kryoskopisch gleich. In Phenollsg. schwankten die Werte für das Mol.-Gew. zwischen 164 und 179 und betrugen im Mittel 173, während sich für die tetramolekulare Formel, $(C_2H_4O)_4$, 176 berechnet. — Die in Thymollsg. erhaltenen Zahlen (228—270, im Mittel 252) deuten auf hexamolekularen Metaldehyd, $(C_2H_4O)_6$, Mol.-Gew. 264, hin. — Daraus geht hervor, daß Metacetaldehyd sicher nicht ein Isomeres des Paraldehyds, sondern ein höher molekulares Polymeres ist. Da sein Mol.-Gew. in Lsg. je nach der Natur des als Lösungsmittel dienenden Phenols wechselt, so ist zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung wohl anzunehmen, daß die Substanz im festen Zustande ein hoch polymeres, bezw. stark assoziiertes *Diacetaldehyd*, $(C_2H_4O)_{2n}$, darstellt, das sich, je nach dem verwendeten Solvens, mehr oder minder weit — also entweder zu $(C_2H_4O)_8$ oder zu $(C_2H_4O)_4$ — depolymerisiert. Damit stimmt auch überein, daß Metaldehyd viel leichter total depolymerisiert, also in monomolekulares Aldehyd zurückverwandelt wird, als Paraldehyd. — Auch *Metachloral*, sowie die swl. polymeren Formaldehyde, die in ihrem Verhalten dem Metacetaldehyd viel mehr ähneln als dem Paracetaldehyd, dürften gleichfalls analog konstituiert sein, also nicht den Formeln $(CCl_3 \cdot CHO)_3$ und $(CH_2O)_3$, sondern den Formeln $(CCl_3 \cdot CHO)_{2n}$ und $(CH_2O)_{2n}$ entsprechen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4341—44. 9/11. [15/10.] 1907.) JOST.

Otto Diels und Erich Stephan, *Über Dimethylketol (I.).* Das zur Darst. des Dimethylketols erforderliche *Diacetyl* wurde unter Vereinfachung der von DIELS u. JOST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3290; C. **1902**. II. 1246), sowie von STERN gegebenen Vorschriften durch Überführung des Methyläthylketons mittels HCl und Amylnitrit in Diacetylmonoxim, Ausschütteln des Oxims mit Natronlauge, Neutralisieren der Lsg. mit 25%ig. H_2SO_4, Übersättigen mit konz. H_2SO_4 und Dest. mit Wasserdampf gewonnen. Die Reduktion des Diketons zum *Dimethylketol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, erfolgt durch allmähliches Eintragen des Diketons in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von granuliertem Zink und 10%ig. H_2SO_4 und die Isolierung durch Extrahieren mit reinem Ä. in einem HAGEMANNschen Ätherextraktionsapp. Wird nach der von v. PECHNANN gegebenen Vorschrift abdestillierter Ä. früherer Darst. verwendet, so sinkt die Ausbeute an Dimethylketol bedeutend. Bezüglich der Einzelheiten der für die Darst. des Diacetyls und des Dimethylketols gegebenen Vorschriften muß auf das Original verwiesen werden. — Die Vff. haben einige Polymerisationserscheinungen des Dimethylketols untersucht, können aber die Beobachtungen von v. PECHMANN und DAHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 2421), welche bei längerem Stehen des Ketols ein bei 126—128° schm., feste Modifikation und in Ggw. von Zink eine bei 94—98° schm. Modifikation erhielten, nicht bestätigen.

Überläßt man das Ketol in einem verschlossenen Kolben $3^1/_2$ Monate sich selbst, so erstarrt es zu einer krystallinischen M., die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 95,5° schm. und die Zus. eines dimolekularen Dimethylketols, $C_8H_{16}O_4$, hat. — Fügt man zu dem Ketol ein Körnchen granuliertes Zink, so scheiden sich nach einigen Stunden reichlich Krystalle ab, und ist nach zwei Tagen die M. völlig erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schm. das Poly-

merisationsprod. bei 85,5° und zeigt, wie das obige, die Zus. $C_8H_{16}O_4$. Beide Modifikationen weisen in ihren Formen und Löslichkeitsverhältnissen große Ähnlichkeit auf. Sie krystallisieren in dünnen, rhombischen Blättchen, sind ll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unl. in PAe. und zl. in Ä., besonders in der Wärme. Sie lassen sich durch Impfen ihrer Lsgg. ineinander überführen. Ihre Verschiedenheit wird durch die Schmelzpunktdepression ihres Gemisches bewiesen. — Während die beiden polymeren Formen, in der oben angegebenen Weise gewonnen, sich sehr leicht umkrystallisieren und beliebig lange unverändert aufbewahren lassen, ändert sich ihr Verhalten; sobald man sie bei ihrer Darst. zur Befreiung von unverändertem Ketol mit Ä. wäscht. Sie lassen sich dann, entsprechend den Angaben von v. PECHMANN u. DAHL, nicht mehr umkrystallisieren, sondern gehen beim Lösen in die monomolekulare, fl. Form über. Worauf diese Wrkg. des Ä., u. worin die Verschiedenheit der polymeren Formen des Dimethylketols beruht, ist bisher noch nicht festgestellt. — Da das Dimethylketol sich gegen manche Reagenzien als ziemlich empfindlich erwies, wurde seine *Benzoylverb.*, $C_{11}H_{12}O_3$, aus dem Ketol und Benzoylchlorid in Pyridin dargestellt; stark lichtbrechende, schwer bewegliche Fl., Kp_8. 140—141°, unl. in W. und PAe., sonst ll.; sie besitzt einen intensiven, cedernölartigen Geruch und zerfällt durch Kochen mit verd. SS. oder Alkalien in Benzoesäure u. nicht näher untersuchte Spaltungsprodd. des Ketols. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4336—40. 9/11. [18/12.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. **Bistrzycki** und **Louis Mauron**, *Die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus der einfachsten tertiären Säure, der Trimethylessigsäure, und aus der Phenyldimethylessigsäure.* (Vgl. BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 60; C. **1906**. I. 758.) Wie Triphenylessigsäure und zahlreiche Substitutionsprodd. derselben, ferner wie Methyldi-p-tolylessigsäure (BISTRZYCKI, REINTKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 839; C. **1905**. I. 874) spalten auch Dimethylphenylessigsäure und die einfachste tertiäre Säure, Trimethylessigsäure, beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 quantitativ CO ab. Doch entstehen hier weder Carbinole, noch die zugehörigen ungesättigten KW-stoffe, sondern Sulfosäuren der letzteren, und zwar scheint die aus der Dimethylphenylessigsäure gebildete *α-Methylstyrolsulfosäure* in polymerer Form vorzuliegen, die aus Trimethylessigsäure erhaltene *Isobutylendisulfosäure* dürfte monomolekular sein. Danach schiene die quantitative *Abspaltung von CO* bei Behandlung mit konz. H_2SO_4 eine für tertiäre *Säuren* charakteristische Rk. zu sein; sie tritt allerdings bei ihnen am leichtesten ein und verläuft hier — obschon nicht immer quantitativ — relativ am glattesten. Aber auch viele sekundäre SS. können unter den gleichen Umständen erhebliche Mengen von CO liefern, während einwertige primäre SS. zu dieser Rk. wenig oder gar nicht befähigt erscheinen.

Bei der *polymeren α-Methylstyrolsulfosäure* steht die Sulfogruppe vermutlich in der p-Stellung des Benzolkerns, obschon auch ihr Eintritt in den aliphatischen Rest — wie bei der Trimethylessigsäure — nicht unmöglich wäre. Für den polymeren Charakter spricht, daß die Salze durch $KMnO_4$ erst bei längerem Erwärmen oxydiert werden. Für die *Isobutylendisulfosäure* bleibt die Wahl zwischen den 4 Strukturformeln I.—IV. offen. Auch der Verlauf der Rk. hinsichtlich der einzelnen

I. $(HO_3S\cdot CH_2)_2C:CH_2$; II. $HO_3S\cdot CH_2(CH_3):CH\cdot SO_3H$
III. $(HO_3S)_2\cdot CH\cdot C(CH_3):CH_2$; IV. $(CH_3)_4C:C(SO_3H)_2$

Phasen ist noch rätselhaft. In jedem Falle ist diese durch gelinde Erwärmung mit konz. H_2SO_4 bewirkte B. einer aliphatischen Disulfosäure sehr bemerkenswert, da die Sulfonierung von aliphatischen oder alicyclischen Körpern durch konz. (nicht

rauchende) H_2SO_4 bisher nur bei Octan, Citronen- und Camphersäure beobachtet worden ist und bei all diesen Körpern nur Monosulfosäuren geliefert hat.

Experimenteller Teil. *Phenyldimethylessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_2$; F. 80—81° (kurz vorher Erweichen); l. in konz. H_2SO_4 mit citronengelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Entw. von (KW-stofffreiem) CO beginnt bei Zimmertemperatur, nimmt beim Erwärmen rasch zu, scheint bei 50—60° am stärksten und bei 80° beendet zu sein. — *Polymere α-Methylstyrolsulfosäure*, $C_{16}H_{20}O_6S_2$; dargestellt wurden das *Ba-Salz*, $C_{16}H_{16}O_6S_2Ba = [(C_9H_8 \cdot SO_3)_2Ba + 6H_2O]_x$; mkr., prismatische Krystalle, die oft zu großen, warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind (aus W.); krystallisiert auch mit $4H_2O$; spaltet bei 8-stdg. Kochen mit verd. HCl 2,28% H_2SO_4 ab. — *K-Salz*, $(C_9H_8SO_3K + H_2O)_x$, seideglänzende, zu Rosetten gruppierte Nadeln (aus h. W.), mkr. Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus 92%ig. A.). — *Trimethylessigsäure*, $C_5H_{10}O_2$; l. in konz. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur leicht und farblos; die Lsg. beginnt bei 85—90° CO abzuspalten; Kp. 164°; ist aber schon bei der Versuchstemperatur merklich flüchtig; daher wird der austretende Gasstrom durch ein zweites Kölbchen mit konz. H_2SO_4 geleitet, das nach dem ersten (bis 120°) erhitzt wird. — *Isobutylendisulfosäure*, $C_4H_8O_6S_2$: aus dem wss. Pb-Salz u. H_2S; farblose, rhombenförmige oder sechsseitige, mkr., rasch zerfließende Täfelchen; F. 63—64°; verhält sich gegen Bromwasser und $KMnO_4$ wie Äthylenmonosulfosäure; entfärbt Br rasch und reduziert $KMnO_4$ binnen weniger als 1 Minute. Die Salze spalten beim Kochen mit 10%ig. HCl nur minimal die Sulfogruppe ab. — $C_4H_6O_6S_2K_2$; farblose, glänzende Blättchen, ll. in k. W. — $C_4H_8O_6S_2 \cdot (NH_4)_2$; sechsseitige oder unregelmäßig begrenzte Tafeln (aus W.), zers. sich bei 248—251° unter Gasentw.; sll. in k. W.; swl. in h. A. — Ba-Salz; Krystalle (mit $4H_2O$?) aus wss. A. — $C_4H_6O_6S_2Pb + 2H_2O$; vierseitige Tafeln (aus h. W.) und kleine Prismen; ll. in k. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4370—78. 9/11. [21/10.] 1907. Freiburg [Schweiz]. I. Chem. Lab. der Univ.) BLOCH.

G. Stadnikow, *Über die α-Propioiminoessigsäure*. Um eine neue Stütze für die von ihm vorgeschlagene Erklärung der Bildungsrk. der α-Iminonitrile (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1014; C. **1907**. I. 1184) zu gewinnen, hat der Vf. unsymmetrische Iminosäuren darzustellen versucht, da diese nur das Prod. der Einw. eines Oxynitrils auf ein Aminonitril oder einen Aminosäureester sein können, die Kondensation zweier Aminonitrilmoleküle aber zur B. symmetrischer SS. führen müßte. — Zur Darst. der *α-Propioiminoessigsäure*, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, überschichtet man eine wss. Lsg. des salzsauren Glykokolläthylesters mit einer äth. Lsg. von Acetaldehyd, fügt eine konz., wss. Lsg. von KCN hinzu und verseift nach 5-stdg. Schütteln des Gemisches durch Kochen mit HCl. Die aus dem Rückstande der HCl-Lsg. durch Ausziehen mit A., Fällen mit $Pb(OH)_2$ und Zerlegen des Pb-Salzes mit H_2S gewonnene S. wird aus wss. A. in Krystallen vom F. 222—223° gewonnen, ist in W. ll., in A., Ä., Aceton unl. und verhält sich gegen NaOH wie eine einbasische S. — $Cu \cdot C_5H_7O_4N + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle aus W. durch A.; l. in W., unl. in A. und Ä. — Den *Äthylester*, $C_5H_7O_2N(O \cdot C_2H_5)_2$, erhält man, wenn man den salzsauren Glykokollester, wie oben, mit KCN u. Acetaldehyd zur Rk. bringt, nach der Verseifung das Salz der Iminosäure aus dem Trockenrückstand mit absol. A. extrahiert und die alkoh. Lsg. mit HCl-Gas sättigt. Der Ester stellt eine farblose, dickfl., schwach basisch riechende Fl. dar, Kp_{13}. 122,5°; l. in A. und Ä.; D^{20}_4. 1,0457. — Das aus dem Ester durch HCl und $NaNO_2$ gewonnene *Nitrosoderivat*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, ist eine schwach, aber angenehm riechende, blaßgelbe, dicke Fl. vom Kp_{13}. 168—169°; l. in A. und Ä., D^{20}_4. 1,1398. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4350—53. 9/11. [19/10.] 1907. Moskau.) SCHMIDT.

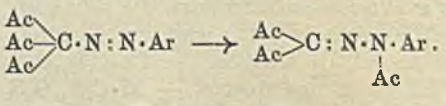
G. Stadnikow, *Über die α-Propioiminobuttersäure.* Für eine entsprechend nebenstehender Formel zusammengesetzte S. lassen sich zwei inaktive stereoisomere Formen voraussehen, deren jede die racemische Verb. je zweier optischer Antipoden darstellt. Es ließen sich in der Tat zwei verschiedene SS. dieser Zus. darstellen, von denen sich die eine vorzugsweise bildet, und die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen absol. A. trennen ließen. — Man erhält die *α-Propioiminobuttersäuren*, wenn man das salzsaure Nitril, bezw. den salzsauren Äthylester der α-Aminobuttersäure mit KCN und Acetaldehyd nach dem im vorangehenden Ref. beschriebenen Verf. zur Rk. bringt, das Reaktionsprod. mit HCl verseift und auf freie Iminosäure verarbeitet. Die vom PbS abfiltrierte Lsg. hinterläßt beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine dicke, zähfl. M., die beim Kochen mit absol. A. größtenteils in Lsg. geht, zum geringeren Teil ungel. bleibt und in krystallinischen Zustand übergeht. — Die *krystallinische α-Propioiminobuttersäure*, $C_7H_{13}O_4N$, krystallisiert aus wss. A. in Nadeln, schm. bei 222—223° unter Zers., ist ll. in W., unl. in A., Aceton, Ä. und Essigester und verhält sich gegen NaOH wie eine einbasische S. — $Cu \cdot C_7H_{11}O_4N$. Hellblaue Platten; ll. in W., unl. in absol. A., Methylalkohol und Aceton. — Die *nicht krystallisierende α-Propioiminobuttersäure*, die sich auch aus ihrem Äthylester durch Verseifen mit HCl gewinnen läßt, wird aus A. durch Ä. als dickfl., in W. und absol. A. ll., in Ä. unl. Öl erhalten. — $Cu \cdot C_7H_{11}O_4N + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle, ll. in W., unl. in A. und Aceton. — $Ni \cdot C_7H_{11}O_4N + 3H_2O$. In h. W. ll., weniger in der Kälte, unl. in A. und Aceton. — Der durch Sättigen der absol. alkoh. Lsg. der S. mit HCl dargestellte *Äthylester*, $C_7H_{11}O_2N(O \cdot C_2H_5)_2$, ist eine zähe, farblose Fl. von schwach basischem Geruch; Kp_{18}. 128°; D^{21}_4. 1,0063. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4353—56. 9/11. [19/10.] 1907. Moskau.) SCHMIDT.

$$C_2H_5 \cdot \overset{*}{C}H \cdot CO_2H$$
$$\quad | \quad$$
$$\quad NH \quad$$
$$\quad | \quad$$
$$CH_3 \cdot \overset{*}{C}H \cdot CO_2H$$

A. Peratoner u. F. Carlo Palazzo, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf das Cyan und seine Derivate. IV. Cyanwasserstoff.* Versuche. (Vgl. PERATONER u. AZZARELLO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 237. 318; C. **1907**. II. 1491.) Nach v. PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 857; C. **95**. I. 1109) liefert Blausäure mit *Diazomethan Acetonitril.* Dies ist jedoch nach den Vff. durchaus nicht das Hauptprodukt, vielmehr entsteht vor allem *Carbylamin*, das sich schon durch seine bekannten physiologischen Eigenschaften beim Arbeiten im Laboratorium unangenehm bemerkbar machte. Für die Blausäure selbst nehmen Vff. auf Grund ihrer Versuche die Isocyanformel C : NH an. Die Versuche selbst führten Vff. in der Weise aus, daß sie einmal einen trockenen HCN-Gasstrom in eine konz. äth. Diazomethanlösung leiteten oder in der früher (l. c.) angegebenen Weise — beide Substanzen in äth. Lsg. — arbeiteten. Nach beendeter Rk. wurde destilliert und durch mehrfaches Fraktionieren zwei Anteile, Kp. 59—62°, bezw. nochmals destilliert 59—60°, und Kp. 75—78°, bezw. 78—79°, erhalten. Die letztere Fraktion enthielt 38% Äthylalkohol, etwas Carbylamin und Acetonitril, während die erstere Fraktion von Nitril frei war. Auch bei Einw. von gasförmigem *Diazomethan*, aus 3 ccm Nitrosomethylurethan entwickelt (wobei Vff. übrigens öfters heftige *Explosionen* beobachteten), auf wasserfreie fl. Blausäure (40 ccm) entsteht keine Spur einer Triazolverb., sondern außer Polymerisationsprodd. der Blausäure ebenfalls wieder Carbylamin und Nitril neben A. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 432—41. 6/10. 1907.) ROTH-Cöthen.

Otto Dimroth und Max Hartmann, *Umlagerung von Azoverbindungen in Hydrazone.* Die Beobachtung DIMROTHs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2410; C. **1907**. II. 319), daß das orangefarbene *p-Nitrobenzolazoacetyldibenzoylmethan* sich

beim Umlösen aus A. in ein farbloses, höher schm. Isomeres verwandelt, hat TINGLE (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1242; C. **1907**. II. 1404) veranlaßt, die Frage, welche *Zwischenprodd. bei der Einw. von Diazoniumsalzen auf Ketonenoldesmotrope* anzunehmen sind, auch seinerseits zu diskutieren und darauf hinzuweisen, daß auf Grund einer früheren Arbeit von ROBINSON u. ihm (Amer. Chem. Journ. **36**. 223; C. **1906**. II. 1423) hierbei Verbb. mit dem Komplex $\cdot C(OH)_2 \cdot CH(N:N \cdot R) \cdot$ anzunehmen seien. Diese Arbeit bezieht sich jedoch, wie DIMROTH feststellt, lediglich auf Additionsprodd. aus der (enolartigen) Campheroxalsäure mit Aminen u. beweist deshalb für die vorliegende Streitfrage nichts, zumal diese Additionsprodd. sehr beständig sind, während die beim Kuppelungsprozeß der Diazoniumsalze mit Ketoenoldesmotropen anzunehmenden primären Derivate höchst labil sein müssen, da sie sich bereits bei 0° fast momentan in Azoverbb. umwandeln. — Die Weiterführung der älteren Verss. hat dann ergeben, daß auch analoge Verbb., z. B. Azoderivate des Tribenzoylmethans, sich ähnlich verhalten und durch Erhitzen auf den F. oder Erwärmen in indifferenten Mitteln umgelagert werden können. Die so aus den *Arylazotriacylmethanen* entstehenden farblosen *Isomeren* sind *Acylderivate von Hydrazonen*; man hat es also mit der *Wanderung eines Acylrestes vom Kohlenstoff an den Stickstoff* unter gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung zu tun:

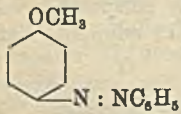


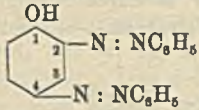
Der Vorgang entspricht der Umlagerung fettaromatischer Azoverbb. in Hydrazone, nur daß im obigen Fall nicht ein H-Atom, sondern ein Säurerest seinen Platz im Molekül verändert; er ist gewissermaßen eine Umkehrung der von WILLSTÄTTER und VERAGUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1432; C. **1907**. I. 1498), sowie von AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2154; C. **1907**. II. 144) beobachteten Umlagerung der Acylderivate von Chinonphenylhydrazonen in Acyloxyazokörper. Während aber WILLSTÄTTER den Schluß zieht, daß auch das nicht acylierte Chinonphenylhydrazon selbst große Neigung zur Umlagerung in Oxyazobenzol haben sollte, ist aus den Resultaten der Vff. zu folgern, daß umgekehrt Arylazodiacylmethanderivate sich leicht in Hydrazone verwandeln werden; man gerät hierdurch auch in Widerspruch zu den Ausführungen von HANTZSCH über den *Zusammenhang zwischen Konstitution und Körperfarbe*: denn das sog. Benzolazodibenzoylmethan und ähnliche, ebenfalls intensiv gefärbte Substanzen sind nach obigem Hydrazone; desgleichen sind ihre farblosen N-Acylverbb. zweifellos Hydrazone, während nach HANTZSCH Wasserstoff- und Acylderivat bei gleicher Konstitution auch gleiche Färbung aufweisen müssen. — Im Zusammenhang mit der starken Tendenz ihrer Benzolazoderivate zur Isomerisation steht augenscheinlich die Tatsache, daß in den *Triacylmethanen* ein Säurerest ungemein locker gebunden ist. Sind im Molekül der Azoverb. verschiedene Acyle, z. B. Benzoyl und Acetyl, vorhanden, so wandert die *Acetylgruppe*, wie nach CLAISEN auch bei der Einw. von Alkalien auf das Acetyldibenzoylmethan Essig- (und nicht Benzoe-)säure abgespalten wird.

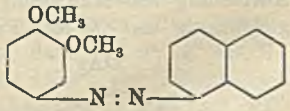
Löst man die *Enolform des Acetyldibenzoylmethans* in viel A. u. gibt die äquivalente Menge neutralisierter *Benzoldiazoniumchloridlsg.*, sowie überschüssiges Na-Acetat hinzu, so fällt nach längerem Stehen bei 0° *Benzolazoacetyldibenzoylmethan*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(COCH_3)(COC_6H_5)_2$, aus; gelbe Krystalldrusen aus wenig A., die bei 87° erweichen u. bei 90° unter Gasentw. schm.; wird erst durch mehrstdg. Kochen mit A., besser, aber immer noch wenig glatt, durch 6-stdg. Erhitzen mit Ä. auf 80° oder Schmelzen für sich zu *1,3-Diphenyltriketopropan-2-acetylphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot N:C(COC_6H_5)_2$, isomerisiert. Weiße Nädelchen aus A.; F. 188°.

— *p-Brombenzolazoacetyldibenzoylmethan*, $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C(COCH_3)(COC_6H_5)_2$, aus p-Brombenzoldiazoniumsalz analog dargestellt: bernsteingelbe, monokline Krystalle aus Ä. + PAe.; F. 113°; verflüssigt sich bei ½—1-stdg. Erhitzen im Toluoldampf unter Umlagerung zum *1,3-Diphenyltriketopropan-2-acetyl-p-bromphenylhydrazon*, $C_6H_4Br \cdot N(COCH_3) \cdot N : C(COC_6H_5)_2$. Verfilzte Nädelchen aus Aceton; F. 218°. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verf. 70% des angewandten Azokörpers; noch glatter vollzieht sich die Isomerisation bei 2-stdg. Erhitzen der Azoverb. mit der 5-fachen Menge Ä. auf 110°. — $NaOC_2H_5$-Lsg. spaltet die Azoverb., wie auch das Hydrazon schon bei 0° in Essigsäure und *p-Brombenzolazodibenzoylmethan*, $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot CH(COC_6H_5)_2$; goldglänzende Blättchen aus A.; F. 147—149°. — Die Konstitution des farblosen Isomeren ergibt sich mit Sicherheit aus der quantitativen B. von *Acet-p-bromanilid*, $C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot COCH_3$ (Krystalle aus A.; F. 164°), beim Reduzieren mit Zinkstaub + NH_3 in alkoh. Suspension. — *p-Nitrobenzolazoacetyldibenzoylmethan* wird am besten durch ½-stdg. Erhitzen im Toluoldampf, wobei die Ausbeute 70% erreicht, zum *1,3-Diphenyltriketopropan-2-acetyl-p-nitrophenylhydrazon* umgelagert. — Da die *Enolform des Tribenzoylmethans* wenig beständig ist, stellt man durch Kochen der stabileren Ketoform mit K-Carbonat in Essigester u. Ausschütteln mit W. eine Lsg. des Enolkaliumsalzes her und läßt diese dann mit p-Brombenzoldiazoniumchlorid + Na-Acetat 1 Stde. bei 0° stehen; das hierbei ausfallende *p-Brombenzolazotribenzoylmethan*, $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C(COC_6H_5)_3$, scheidet sich aus k. Ä. + Lg. in gelben Kryställchen ab, die, rasch erhitzt, bei 130—135° fl. werden, wobei sie sich bereits partiell zum *1,3-Diphenyltriketopropan-2-benzoyl-p-bromphenylhydrazon*, $C_6H_4Br \cdot N(COC_6H_5) \cdot N : C(COC_6H_5)_2$, isomerisieren. Bei längerem Erhitzen auf 130° erreicht die Ausbeute an Hydrazon 80% der Theorie. Nädelchen aus Aceton; F. 220—221°; liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure *Benz-p-bromanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, vom F. 202°. — Selbst bei 6-stdg. Erhitzen mit Bzl., Ä. oder Chlf. auf 160° blieben die Hydrazone ungefärbt, und auch sonst konnte kein Anzeichen dafür gefunden werden, daß eine Rückverwandlung in den Azokörper eingetreten war: der Isomerisationsprozeß ist also nicht umkehrbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4460—65. 9/11. [30/10.] 1907. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Amedeo Colombano, *Esterifizierung der Oxyazoverbindungen mittels Dimethylsulfats.* Besser als mit Halogenalkyl gelingt die Esterifizierung der Azoverbb. mittels Dimethylsulfats. — I. p-Oxyazoverbb. a) *Methylester des Benzolazophenols*, $C_{13}H_{12}ON_2$ (Formel I.). B. 4 g Azophenol, F. 150°, wurden, in 15 ccm 10%ig. KOH gel., mit 2,19 ccm Dimethylsulfat, D. 1,3, versetzt (theoret. Ausbeute). Glänzende Blättchen (aus A.), F. 56° (vgl. SCICHILONE, Gaz. chim. ital. **13**. 107), sll. in den üblichen Solvenzien, unl. in W. u. Alkalien. b) *Methylester des Benzoldisazophenols.* Dieser bereits bekannte Ester, hellgelbes Pulver (aus A.), F. 110°, wird in theoret. Ausbeute aus 3,02 g 2,4-Disazobenzolphenol (Formel II.), F. 131°, in 10 ccm w. 10%ig. KOH

I. 

II. 

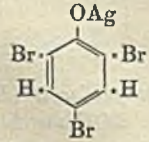
III. 

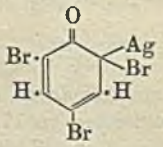
durch 1,2 ccm Dimethylsulfat. c) *Methylester des Benzolazoguajacols* (*Benzolazoveratrol*). B. aus 4,56 g Benzolazoguajacol in 17 ccm 10%ig. KOH durch 2,18 ccm Dimethylsulfat. Rote Krystalle (aus Lg.), F. 53—54° [JACOBSON, JAENICKE und F. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2686; C. **97**. I. 55), F. 44,5—45°]. — d) *Methylester des o-Nitrobenzolazoguajacols*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$. B. aus 3,8 g Nitrobenzolazoguajacol in 20 ccm 5%ig. KOH durch 1,5 ccm Dimethylsulfat. Rotbraune Kry-

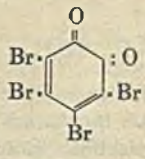
stalle (aus A.), F. 152°, unl. in W. u. Alkalien, ll. in organischen Solvenzien, unl. in HCl; färbt sich in konz. H_2SO_4 rot und gibt dann mit W. einen hellgelben Nd. e) *Methylester des β-Naphthylazoguajacols*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$ (Formel III.). B. aus 5,5 g β-Naphthylazoguajacol in 1 g KOH durch 3 g Dimethylsulfat. Rote, nadelförmige Krystalle, F. 103—105°, unl. in W. und Alkalien, ll. in A. und organ. Solvenzien.

II. o-Oxyazoverbb. Die Esterifizierung dieser Verbb. geht weit schwerer als die der entsprechenden p-Verbb. vor sich. *Methylester des p-Brombenzolazoeugenols*, $C_{17}H_{17}O_2N_2Br$. B. 2 g p-Brombenzolazoeugenol werden in etwa 50 ccm absolutem CH_3OH gel., mit 1 g Na in absolutem A. versetzt und mit etwas überschüssigem Dimethylsulfat im Wasserbade etwa 1 Stunde erhitzt. Krystalle (aus Bzl.), F. 92—94°. Analog wurde noch der *Methylester des m-Xylolazoeugenols*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, feine, rote Kryställchen, F. 56°, aus m-Xylolazoeugenol, F. 108°, erhalten. Färbt sich beim Schütteln mit KOH, besonders in der Wärme rot; die filtrierte Lsg. entfärbt sich mit verd. HCl unter Abscheidung eines öligen Nd. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 457—64. 6/10. 1907. Cagliari. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Henry A. Torrey u. **W. H. Hunter**, *Über die roten und weißen isomeren Silbersalze des 2,4,6-Tribromphenols.* Bei einem Vers., das Ag-Salz durch Fällen einer Lsg. der Na-Verb. mit $AgNO_3$ darzustellen, blieb der orangerote Nd. zufällig einige Stunden auf dem Filter stehen; er hatte sich in dieser Zeit nahezu vollständig entfärbt, besaß aber noch die ursprüngliche Zus. $C_6H_2OBr_3Ag$. Es zeigte sich dann, daß man dieses farblose Ag-Salz des 2,4,6-Tribromphenols auch dann gewinnt, wenn man das Phenol in überschüssiger NaOH aufnimmt, mit Essigsäure oder HNO_3 neutralisiert, stark verd., $AgNO_3$ hinzugibt u. den sich abscheidenden hellorangefarbenen Nd. längere Zeit kocht. Macht man die zu fällende Lsg. mit NaOH schwach alkal., so erübrigt sich ein Verdünnen derselben. Am sichersten ist es jedoch, das rote Salz in Ammoniak zu lösen, dann stark zu verdünnen, mit verd. H_2SO_4 nahezu zu neutralisieren, das sich ausscheidende weiße (Ammonium-?) Salz des Tribromphenols durch W. wieder in Lsg. zu bringen, $AgNO_3$ bis zum Auftreten einer Trübung hinzuzufügen und schließlich nochmals zu verd. — Das weiße Ag-Salz ist hiernach die stabilere Form; chemisch verhalten sich beide vollkommen gleich; so geben sie mit Äthylbromid oder -jodid in Ggw. von A. den schon von PURGOTTI (Gaz. chim. ital. **16**. 528) aus dem roten Salz dargestellten *Äthyläther*, $C_2H_2Br_3 \cdot OC_2H_5$, vom F. 69—71°, während bei Umsetzung mit unverd. Äthyljodid ein amorphes, erst oberhalb 250° (unter Zers.) schm. Prod. resultiert, das kein Jod u. anscheinend auch keine Äthylgruppe enthält, da es ebenso bei Anwendung von Methyljodid beobachtet wurde. Essigsäure nimmt beide Ag-Salze beim Kochen auf, und beim Abkühlen fällt dann Tribromphenol aus — Vf. vermutet, daß die weiße Modifikation des Ag-Salzes die benzoide Form I., das rote aber die chinoide Form II. darstellt; dies würde der Auffassung von HANTZSCH bezgl. der isomeren Nitrophenolsalze entsprechen und gleichzeitig an die rote Farbe des Tetrabrom-o-benzochinons (III.) erinnern, ließe

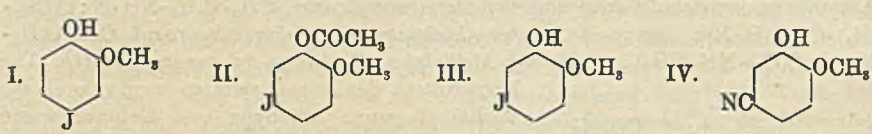
I. 

II. 

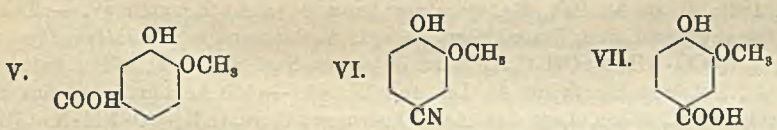
III. 

allerdings erwarten, daß sich von dem roten Salz auch eine Reihe ebenfalls gefärbter Ester ableiten sollte. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4332—35. 9/11. [6/8.] 1907. HARVARD-College.) STELZNER.

Efisio Mameli, *Über die Stellung des Jods in den zwei bekannten Jodguajacolen.* Vf. hatte gemeinsam mit G. PINNA (Arch. Farmac. **6**. 193; C. **1907**. II. 2044) durch Reduktion von Benzolazoguajacol, Diazotierung des 4-Aminoguajacols, Zers. des Diazoniumsalzes mit Kupferjodür ein Jodguajacol der Formel I., F. 43°, bereitet. Dieselbe Konstitution nehmen auch TASSILLY und LEROIDE (Franz. Pat. 371 982; C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 757; C. **1907**. II. 46) für ihr Jodguajacol, F. 88°, an, doch sind die von ihnen angeführten Beweisgründe nach Vf. nicht stichhaltig. Denn das Nitroguajacol von MELDOLA (Chem. News **73**. 302; C. **96**. II. 350) und COUSIN (Journ. Pharm. et Chim. [6] **9**. 276), auf dessen Konstitution TASSILLY und LEROIDE die ihres Jodguajacols hauptsächlich stützen, besitzt nach LUDWIG PAUL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2773; C. **1906**. II. 1320) die NO_2-Gruppe in 5-Stellung, demzufolge handelt es sich auch bei dem Jodacetylguajacol von TASSILLY und LEROIDE um ein *5-Jod-1-acetylguajacol* (Formel II.) u. bei dem *Jodguajacol* um eine Verb. der Formel III. Vf. hat aber direkt die Kon-



stitution dieser Verb. erwiesen, indem er das nach COUSIN bereitete Nitroguajacol reduzierte, das erhaltene Aminoderivat diazotierte und mit Kupfercyanür zersetzte, wobei das bisher unbekannte Nitril (Formel IV.) entstand, das bei der Verseifung die *Isovanillinsäure* (Formel V.) lieferte. In derselben Weise ergab das Vf. und PINNA als Ausgangssubstanz dienende *4-Aminoguajacol* das bereits bekannte Nitril der Formel VI und *Vanillinsäure* (Formel VII.).



Experimenteller Teil. Guajacol wurde durch Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid fast quantitativ in *Acetylguajacol*, Kp. 238—239°, übergeführt, dieses nach COUSIN, bezw. L. PAUL in essigsaurer Lsg. nitriert, das *Nitroacetylguajacol*, F. 101°, mit NaOH zum *5-Nitroguajacol*, F. 104°, verseift. 35 g der Nitroverb., in wenig A. gel. oder in W. suspendiert, wurden mit 90 ccm konz. HCl, darauf allmählich mit 45 g dünnen Zinnblättchen unter Kühlung, wenn erforderlich, behandelt. Nach dem Filtrieren und der Zers. mit H_2S wurde die eingeengte Lsg. des Chlorhydrats des 5-Aminoguajacols bei —2° mit 15 g $NaNO_2$ [die Lsg. des Nitrits wurde in der früher vom Vf. (l. c.) angegebenen Weise mittels einer Pipette direkt in die Fl. eingeführt] diazotiert, die Lsg. des Chlorhydrats des 5-Diazoguajacols auf die Lsg. von Kupfercyanürkalium nach SANDMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2653) gegossen, erhitzt, mit Ä. extrahiert, dann mit 5%ig. NaOH behandelt und mit HCl angesäuert. Das *5-Cyanguajacol* (*Nitril der Isovanillinsäure*) bildet (aus sd. W.) ziegelrote Nadeln von aromatischem Geruch, F. 124°, wl. in A., swl. in Bzl. und in k. W.; die gelbgefärbte, wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ violett. In konz. HNO_3 gel., bildet die Verb., in W. gegossen, ein gelbes *Nitroderivat*. Bei etwa 10-stdg. Erhitzen in wss., alkoh. Lsg. mit 3 Mol. KOH liefert das Nitril (1 Mol.) die *Isovanillinsäure*, $C_8H_8O_4$, F. 250°. — Das analog aus 4-Aminoguajacol über die Diazoverb. bereitete *Nitril*, F. 89—90°, entsprach den von RUPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2449; C. **97**. II. 1142) für das *4-Cyanguajacol* ange-

gebenen Eigenschaften und lieferte mit KOH *Vanillinsäure*, F. 207°. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 366—79. 21/10. [August.] 1907. Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Carl Bülow u. Richard Weidlich, *Über Derivate des [p-Methylphenylhydrazon]-mesoxalsäuredimethylesters.* Nach BÜLOW und WEIDLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3372; C. **1906**. II. 1561) geben Malonyldihydrazid und Methylmalonyldihydrazid mit Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lsg. Verbb., die sich von der Malonsäure in der Weise ableiten, daß an Stelle des Hydroxyds der Carboxylgruppen der einwertige 1-N-Imido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureesterkomplex getreten ist. — Die Vff. haben die Hydrazide der Mesoxalsäurearylhydrazone, d. h. Verb., bei denen die H-Atome der mittelständigen Methylengruppe der Malonsäure durch den Rest $:N\cdot NH\cdot R$ ersetzt sind, und zwar den *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredimethylester*, $CH_3\cdot O\cdot CO\cdot C[:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3]\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$, untersucht. Dieser Ester liefert je nach den Versuchsbedingungen mit Hydrazin das *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuremonomethylestermonohydrazid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$, das *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredihydrazid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$, u. das *4-p-Methylphenylhydrazon-3,5-pyrazolidon* (I.). Die Konstitution der beiden ersteren wurde durch ihr Verhalten gegen Aldehyde und Ketone, sowie gegen Diacetbernsteinsäureester ermittelt, mit dem sie analog den Malonyldihydraziden Imidodimethylpyrroldicarbonsäureesterderivate geben.

I.

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}$$

Aus p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredimethylester in A. und 50%ig. Hydrazinhydratlsg. wird das *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuremonomethylestermonohydrazid* erhalten; gelbe Nadeln, F. 160°; ll. in A., Bzl., Eg., swl. in Ä., Lg. und k. W. — *Acetylverb.* $C_{10}H_{11}O_2N_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 186°; ll. in A., Bzl., Eg., wl. oder kaum l. in Ä., Lg. und W. — Das aus dem Esterhydrazid und Benzaldehyd in sd. A. dargestellte *Benzaldehydhydrazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_3\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$, wird in gelben Nadeln vom F. 163° erhalten und ist in A., Bzl. und Eg. ll., in Ä., Lg. und W. wl. — Mit Aceton liefert das Esterhydrazid in sd., alkoh. Lsg. das *Acetonhydrazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_3\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$; gelbe Nadeln, F. 165°; ll. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä, Lg. und W. — Beim Kochen des Esterhydrazids mit Diacetbernsteinsäureester in Eg. und wenig W. entsteht der [*p-Methylphenylhydrazon*]-*mesoxalsäuremonomethylester*-[*mono-(1-imid-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureäthylester)*] (II.); gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 161—162°;

$$\text{II.}\quad CH_3\cdot O\cdot CO\cdot C[:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3]\cdot CO\cdot NH\cdot N<\begin{matrix}C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$$

sll. in Aceton, Bzl., zll. in A., Ä., Eg., kaum l. in Lg. und W. — Beim Kochen der Mutterlauge des Esterhydrazids oder beim 4-stünd. Erwärmen des Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredimethylesters mit 50%ig. Hydrazinhydratlsg. unter Rückfluß wird das *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäuredihydrazid* erhalten; gelbe Nadeln aus verd. A., F. 196°; ll. in A., Chlf., Eg., wl. oder kaum l. in Ä., Bzl., Lg. und W., l. in verd. Laugen. — *Diacetylverb.*, $C_8H_8N_3(CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbes Pulver aus verd. A., F. 247°; ll. in A. u. Eg., wl. in Ä., Bzl. und W. — Das Dihydrazid gibt beim Kochen mit Diacetbernsteinsäureester in Eg. u. wenig W. den *p-Methylphenylhydrazonmesoxalsäure-bis-[1-imido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthyl-*

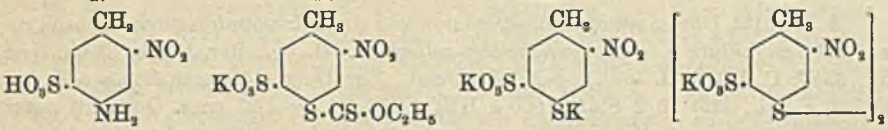
$$\text{III.}\quad CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\left[CO\cdot NH\cdot N<\begin{matrix}C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}\right]_2$$

ester] (III.); gelbe Nadeln, F. 241°; ll. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä., Lg. und W., l.

in verd. NaOH. — Beim Einleiten von CO_2 in die bei der Darst. des Dihydrazids verbleibende Mutterlauge oder bei 12-stünd. Kochen des p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuredimethylesters mit 50%ig. Hydrazinhydratlsg. und nachfolgendem Einleiten von CO_2 in die von dem gleichzeitig gebildeten Dihydrazid abfiltrierte Lsg. scheidet sich das *p-Methylphenylhydrazon-3,5-pyrazolidon* (I) (vgl. v. ROTHENBURG, Journ. f. prakt. Ch. [2] **51.** 77) ab; gelbe Krystalle aus A., F. 267°; swl. außer in Eg. und A. — Das aus dem Pyrazolidon durch Dimethylsulfat und Natronlauge dargestellte *1,2-Dimethyl-4-p-methylphenylhydrazon-3,5-pyrazolidon*, $C_{12}H_{14}O_2N_4$, krystallisiert aus verd. A. in roten Nadeln vom F. 170°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 4326—32. 9/11. [17/12.] 1907. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Fr. Fichter, J. Fröhlich und **Marx Jalon**, *Über das 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol.* Nach FRIEDLÄNDER u. MAUTHNER (Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie **3.** 333; C. **1904.** II. 1174) beruhen die *färberischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe* darauf, daß in diesen neben einer oder mehreren chromophoren Gruppen Disulfidkomplexe vorhanden sind, welche unter Übergang in Mercaptangruppen die Löslichkeit in Schwefelalkalien bedingen und auf der Faser wieder als Disulfide fixiert werden. Diese Theorie wird durch die nachstehend referierten Verss. bestätigt: Es gelingt, einem Azofarbstoff die färberischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe zu verleihen, indem man in denselben zwei Mercaptangruppen (beim Vorhandensein nur einer solchen Gruppe läßt die Löslichkeit in Alkalien noch zu wünschen; vgl. H. A. MÜLLER, Ztschr. f. Farbenindustrie **5.** 357; C. **1906.** II. 1587), und zwar womöglich in o-Stellung zueinander, einführt. — Als Ausgangsmaterial diente die *4-Amino-2-nitrotoluol-5-sulfosäure* (I.); das *Diazoanhydrid* derselben wurde mit K-Xanthogenat in sehr wenig W. zum Brei verrieben und dann allmählich erwärmt; die N-Entw. begann bei 30° und wurde bei 70° stürmisch. Aus der erkalteten Fl. schied sich das *Kaliumsalz der 1-Methyl-2-nitrophen-4-xanthogenat-5-sulfosäure* (II.) in hellbraunen, ganz kleinen Prismen der Zus. $C_{10}H_{10}O_6NS_3K + 1^1/_2H_2O$ ab, die sich oberhalb 150° zers. und in W. oder h. A. ll. sind. — Beim Erwärmen mit wss. KOH tritt Umwandlung in das *Dikaliumsalz der 1-Methyl-2-nitrophen-4-thiol-5-sulfosäure* (III.) ein; fast schwarze Krystalle (u. Mk. dunkelrote Prismen), die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie unter Hellerwerden der Farbe bei 100—110° abgeben. Das entsprechende Pb-Salz ist ein hellgelber Nd. — Sowohl das feste K-Salz, als namentlich dessen wss. Lsg. oxydieren sich an der Luft zum *K-Salz des 1-Methyl-2-nitrophen-5-sulfosäure-4-disulfids* (IV.), das hellgelb ge-

I. II. III. IV.

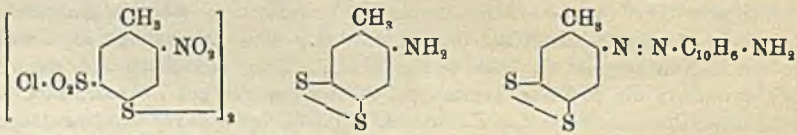


färbt und viel schwerer l. ist. Aus verd. A. krystallisiert es in gelben Nadeln der Zus. $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_4K_2 + 5H_2O$, die bei 120° wasserfrei werden und in absol. A. unl. sind. Die bitter schmeckende K-Verb. geht bei der Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ in *1-Methyl-2-aminophen-5-sulfosäure-4-disulfid*, $C_{14}H_{16}O_6N_2S_4$, über; farblose Kryställchen aus W.

1-Methyl-2-nitrophen-5-sulfochlorid-4-disulfid (V.) durch 4-stdg. Erhitzen des K-Salzes der S. mit PCl_5 dargestellt; etwas bräunliche Säulen aus Toluol; F. 208°; gegen W. und A. ziemlich beständig; liefert beim Behandeln mit $SnCl_2 + HCl$ *1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiol*, das man am besten als Chlorhydrat, $C_7H_9NS_2 \cdot HCl$, isoliert. Krystallinischer, in trocknem Zustande recht beständiger Nd., der aus

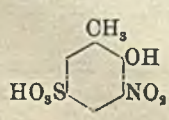
verd. Salzsäure durch HCl-Gas gefällt wird und sich nur in angesäuertem W. unzers. auflöst. Der in einer solchen Lsg. beim Zufügen von KOH entstehende Nd. ist in überschüssigem Alkali l.; das zugehörige Pb-Salz ist orangerot, zeigt also eine durch die Aminogruppe bewirkte Vertiefung der gewöhnlich nur gelben Nuance der Bleimercaptide. — Das freie Dithiol ist sehr leicht oxydabel; es geht an der Luft in ein gelbes, amorphes, in den gebräuchlichen Solvenzien unl., in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l. *Prod. der Formel* $C_7H_7NS_2$ über, in welchem das *Disulfid* VI. (oder vielleicht ein Polymeres desselben) vorliegt. — Beim Erhitzen des Dithiolchlorhydrats mit Äthyljodid in alkoh.-alkal. Lsg. auf 80° bildet sich der *1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithioldiäthyläther*, $CH_3 \cdot C_6H_2(NH_2)(SC_2H_5)_2$; dickfl., basisches Öl; Kp_{25}. 225—227°, unter n. Druck nicht unzers. destillierbar. — Sulfat, $(C_{11}H_{17}NS_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln aus sehr verd. H_2SO_4. — Beim Erwärmen des Dithiolchlorhydrats mit Acetanhydrid + Na-Acetat entsteht *1-Methyl-2-diacetaminophen-4,5-dithioldiacetat*, $CH_3 \cdot C_6H_2(S \cdot COCH_3)_2 \cdot N(COCH_3)_2$; bräunliche Tafeln aus Toluol + PAe.; F. 114,5°; unl. in PAe., W., sonst ll.; wird schon bei längerem Kochen mit W. partiell verseift und l. sich in sd. verd. NaOH, indem sich die an Schwefel gebundenen Acylreste abspalten. — Das Chlorhydrat des 1-Methyl-2-aminophen-4,5-dithiols läßt sich glatt diazotieren, wobei jedoch infolge der oxydierenden Wirkung der salpetrigen S. gleichzeitig die SH-Gruppen angegriffen werden, so daß bei der nachfolgenden Kupplung mit β-Naphthylamin *1-Methylphen-4,5-disulfid-2-azo-β-naphthylamin* (VII.) resultiert. Dunkelrotes, amorphes, in den üblichen Solvenzien

V. VI. VII.



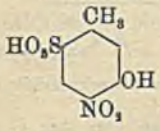
unl. Pulver, das von konz. H_2SO_4 mit blauer, von wss. Schwefelalkali mit dunkelroter Farbe aufgenommen wird. Bei letzterer Rk. tritt eine Reduktion zum zugehörigen *Dithiol* ein, denn der beim Ansäuern ausfallende Nd. ist partiell in A. l., und aus dieser Lsg. scheidet sich beim Stehen an der Luft oder Zufügen von Hydroperoxyd das rote Disulfid wieder aus. — Von der schwefelalkal. Lsg. des letzteren wird ungebeizte Baumwolle in roten Tönen angefärbt, die waschecht, aber weder licht- noch säureecht sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4420—25. 9/11. [17/10.] 1907. Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

G. **Schultz**, *Über Aminophenolsulfosäuren und Aminokresolsulfosäuren.* II. *o-Nitro-o-kresol-p-sulfosäure* u. *o-Amino-o-kresol-p-sulfosäure.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3345; C. **1906**. II. 1641.) *o-Nitro-o-kresol.* Zur Darst. löst man 300 g o-Kresol in 600 g Bzl., läßt in 2 Stdn. 1600 g HNO_3 (25° Bé. = 1,21 spez. Gewicht) unter gutem Rühren bei ca. 20° einfließen, trennt nach einigem Stehen die wss. Schicht ab und dest. die Benzollsg. mit Wasserdampf. Ausbeute an übergehendem o-Nitro-o-kresol 25—28% der Theorie; p-Nitro-o-kresol bleibt im Rückstand. o-Nitro-o-kresol geht bei mehrstündigem Erwärmen mit der doppelten Menge von konz. H_2SO_4 in dieselbe *o-Nitro-o-kresol-p-sulfosäure*, $C_7H_7O_6NS$ (Formel nebenstehend), über, welche durch Nitrieren der o-Kresolsulfosäure aus o-Kresol entsteht; krystallisiert mit 3 Mol. W., wovon 2 im Exsiccator, das letzte Molekül bei 120° fortgehen; ll. in W., Ä. und Aceton, l. in Essigester, fast unl. in Chlf.; gibt mit Basen zwei Reihen Salze, von denen die sauren wenig, die neutralen Salze intensiv gefärbt sind. — Saures Na-Salz, $C_7H_6O_6NS \cdot Na$; beim Ein-



gießen einer konz. wss. Lsg. der S. in eine gesättigte Kochsalzlsg.; hellgelbe, flache Nädelchen mit 1 Mol. W. (aus W.). — Neutrales Na-Salz, $C_7H_5O_6NS \cdot Na_2$; rote, zu Warzen vereinigte Nadeln mit 4 Mol. W. (aus H_2O). — $C_7H_5O_6NS \cdot K$; blaßgelbe Nadeln. — $C_7H_5O_6NS \cdot K_2$; gelblichrote Nadeln mit 1 Mol. H_2O. — Saures Ba-Salz, $(C_7H_6O_6NS)_2Ba$; gelbe, glänzende Schuppen mit 2 H_2O. — Neutrales Ba-Salz, $C_7H_5O_6NS \cdot Ba$; rote, wl. Krystalle mit $1^1/_2$ H_2O. — Das saure Sr-Salz, $(C_7H_6O_6NS)_2Sr + 2^1/_2 H_2O$, ist sehr charakteristisch; entsteht beim Kochen mit $SrCl_2$-Lsg.; citronengelbe Nadeln; verwandeln sich beim Stehen in der Mutterlauge in das in honiggelben Blättchen krystallisierende Salz mit 1 Mol. W. — $C_7H_5O_6NS \cdot Sr$; rote, in W. zwl. Nädelchen mit $1^1/_2$ Mol. W. — $(C_7H_6O_6NS)_2Ca$; entsteht mit $CaCl_2$; gelbe Schuppen mit $2^1/_2$ H_2O. — $C_7H_5O_2NS \cdot Ca$; rote Nädelchen mit 4 H_2O. — Zur Darst. der *o-Amino-o-kresol-p-sulfosäure*, $C_7H_9O_4NS + {}^1/_2 H_2O$, reduziert man 1 Tl. Nitrosäure mit 4 Tln. $SnCl_2$ und 10 Tln. konz. HCl; weiße, glänzende Nadeln; gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4319—22. 9/11. [1/10. 19/8.] 1907. München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

G. Schultz, *Über Aminophenolsulfosäuren u. Aminokresolsulfosäuren. III. o-Nitro-m-kresol-p-sulfosäure* und *o-Amino-m-kresol-p-sulfosäure. o-Nitro-m-kresol-p-sulfosäure* (Formel nebenstehend) wird durch Sulfieren von o-Nitro-m-kresol erhalten und ist identisch mit der S., welche durch Nitrieren von m-Kresol-o-sulfosäure entsteht. — Zur Darst. von *o-Nitro-m-kresol* wurden 200 g m-Kresol in 400 g Bzl. gel. u. unter gutem Rühren mit verd. HNO_3 (600 g) von 25° Bé. nitriert; nach Abtreiben des Bzl. gehen mit Wasserdampf 54,5 g o-Nitro-m-kresol über, 130 g p-Verb. bleiben zurück. — Je 50 g o-Nitro-m-kresol wurden mit 200 g konz. H_2SO_4 4 bis 6 Stdn. bei 70° auf dem Wasserbade erwärmt. *o-Nitro-m-kresol-p-sulfosäure*, $C_7H_7O_6NS$, bildet Nadeln (aus Essigester oder aus Aceton + Chlf.). — $C_6H_5O_6NS \cdot Na_2$; orangegelbe Prismen (nach P. GROTH) mit 3 H_2O, von denen im Exsiccator über H_2SO_4 $2^1/_2$ Mol. fortgehen. — Die S. geht mit $SnCl_2$ und HCl in *o-Amino-m-kresol-p-sulfosäure*, $C_7H_9O_4SN$, über; swl. in W. und anderen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4322—23. 9/11. [1/10. 19/8.] 1907. München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.



G. Schultz, *Über Aminophenolsulfosäuren u. Aminokresolsulfosäuren. IV. Über die Sulfierung des o-Nitro-p-kresols.* o-Nitro-p-kresol wird von gewöhnlicher H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei höherer Temperatur zerstört. Wendet man jedoch rauchende H_2SO_4 an, so erhält man eine N- u. S-freie *Säure* $C_7H_8O_4$, welche wohl eine *Ketosäure* ist. Zur Darst. von *o-Nitro-p-kresol* wurden 100 g p-Kresol in 200 g Bzl. gel. und während 1 Stde. unter Umrühren u. Kühlung mit W. bei ca. 20° mit 300 g HNO_3 (aus 1 Tl. roher HNO_3 u. 1 Tl. W.) behandelt, das Prod. mit Wasserdampf behandelt u. das mit übergehende u. zurückgebliebene o-Nitro-p-kresol — Ausbeute 126 g — über die Na-Verb. gereinigt. — Zur Darst. der *Säure* $C_7H_8O_4$ löst man 30 g o-Nitro-p-kresol in 50 g Schwefelsäuremonohydrat und läßt diese Lsg. langsam unter Rühren und Eiskühlung in 120 g H_2SO_4 von 20% SO_3-Gehalt einlaufen. Weiße Krystalle, F. 128°, ll. in W., A., Aceton, Eg. und Essigester, wl. in Bzl., unl. in Ä. und Chlf. — Ba-Salz, $(C_7H_7O_4)_2Ba$. — *Äthylester*, $C_9H_{12}O_4$; farblose, nach Melonen riechende Fl., Kp. 205°. — *Phenylhydrazon des Äthylesters;* gelbe Nadeln, F. 96°. — *Semicarbazon des Äthylesters;* weiße Nadeln, F. 110°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40** 4324—25. 9/11. [1/10. 19/8.] 1907. München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

A. Hantzsch u. W. H. Glover, *Zur Konstitution und Körperfarbe von Deri-*

vaten der Dioxime des o-Benzochinons und Naphthochinons. Veranlaßt durch die Arbeit von J. SCHMIDT u. SÖLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2454; C. **1907**. II. 244) berichtet Vf. über ähnliche, bereits 1905 erhaltene Resultate. — Das schwach farbige *o-Benzochinondioxim* bildet dunkelrote Salze, aber ein farbloses Anhydrid. Alkyl- u. Acylderivate (I.) konnten nicht dargestellt werden. Die analogen Verbb. des *β-Naphthochinondioxims* (II.) sind, trotz der Farblosigkeit des Anhydrids (III.), gelb;

I. $C_6H_4 \leqslant^{N\cdot OR(1)}_{N\cdot OR(2)}$ II. $C_{10}H_6 \leqslant^{NOR(1)}_{NOR(2)}$ III. $C_{10}H_6 \leqslant^{N}_{N}>O$ IV. $C_{10}H_6 \leqslant^{N\cdot OCH_3}_{N\cdot OH}$

jedoch wechselt die Farbe mit der Natur des Lösungsmittels sehr stark. Die Intensität der Körperfarbe sinkt in der Reihe: Benzol-, Naphthalin-, Phenanthrenderivate. Besäßen alle diese Stoffe analoge Struktur:

$Ar \leqslant^{N}_{N}>O$ — farblos. $Ar \leqslant^{N\cdot OH}_{N\cdot OH}$ — schwach farbig. $Ar \leqslant^{N\cdot OR_1}_{N\cdot OR_2}$ $Ar \leqslant^{N\cdot OMe}_{N\cdot OH}$ — stark farbig.

so müßte man annehmen, daß durch bloße Hydratisierung Körperfarbe auftreten und durch einfache Salzbildung wesentlich verstärkt werden kann. Die starke Farbvertiefung bei der Salzbildung, namentlich der Derivate des o-Benzochinondioxims, weist jedoch auf die Natur dieser o-Dioxime als Pseudosäuren hin:

Ketoid. Gleichgewichte. Chinoid.

$Ar \leqslant^{N}_{N}>O$ — farblos. $Ar \leqslant^{N\cdot OH(R_1)}_{N\cdot OH(R_2)} \rightleftharpoons Ar <^{N\cdot OH(R_1)}_{N\cdot OH(R_2)}$ — schwach farbig. $Ar <^{N\cdot OMe}_{N\cdot OH}$ — stark farbig.

Hiernach würden die erwähnten Erscheinungen dem Satze von der Gleichfarbigkeit von Säure, Salzen und Estern nur scheinbar widersprechen, in Wirklichkeit auf intramolekularem Bindungswechsel beruhen.

Das o-Benzochinondioxim wird, da es leicht in sein Anhydrid und W. zerfällt, zur Reinigung so lange aus alkoh. Lsg. mit W. gefällt, bis es völlig geruchlos geworden ist. Die Substanz ist wl. in W.; die gelbe Lsg. reagiert sehr schwach sauer; durch Best. der Leitfähigkeit ergibt sich, daß das Dioxim 100 mal so schwach ist wie Essigsäure. In Alkalien l. mit blutroter Farbe; die unbeständigen Salze scheiden schon in W. spontan farbloses Anhydrid ab. Das Kaliumsalz erhält man aus A.-Lsg. durch äth. Kaliumäthylat als tiefrote M., die aber schon beim Trocknen mißfarbig wird. In der gelben, absol. äth. Lsg. zeigt sich durch trockenes NH_3 keine Veränderung; die B. des tiefroten Ammoniumsalzes erfolgt erst durch Zusatz von A. oder W. Das Dioxim löst sich auch in starken SS. blutrot; aus äth. Lsg. fällt durch HCl das rote, sehr unbeständige Hydrochlorid. — Aus *Tetrabrom-o-benzochinon* entsteht durch *Benzylhydroxylamin* beim Erwärmen in wss.-alkoh. Lsg. statt des erwarteten Tetrabromdioximbenzoats, $C_6Br_4(NOC_7H_7)_2$, *Benzylhydroxylamintribrom-o-chinon*: $C_6Br_4O_2 + H_2NOC_7H_7 = C_6Br_3(NHOC_7H_7)O_2 + HBr$. Hellorange Nadeln aus Eg. oder Bzl.; F. 170° unter Verkohlung; ll. — *β-Naphthochinondioxim-α-methyläther* (IV.) ist hellgelb; F. 161° (nicht 158°); die alkal. Lsgg., sowie die Alkalisalze sind tief orangegelb. — Neutrales K-Salz, aus dem Methyläther mit konz. KOH. — Saures K-Salz, aus A. durch $^1/_2$ Mol. äth. K-Methylat. — Die Salze zers. sich an feuchter Luft und werden durch W. weitgehend hydrolysiert, bezw. in das Dioximanhydrid verwandelt. — Saures Ag-Salz, rot. — Die Farbenintensität des Methyläthers ($^1/_{100}$-n. Lsg.) in den verschiedenen Medien ist: A. 1, Bzl. 2,1, Chlf. 3,6, KOC_2H_5 36,4. — Das *Benzoylderivat* (V.) schm., aus A. umkrystallisiert, bei 116—119°; hellgelb, doch schwächer als der Methyläther. Setzt man die Inten-

sität der $^1/_{100}$-n. Lsg. des Benzoylderivats in den verschiedenen Medien gleich 1, so ist die des Methyläthers in: A. 1,5, Chlf. 9,0, Bzl. 9,1. Auch die Lsgg. des Benzoylderivats in den 3 Medien sind verschieden intensiv gefärbt, u. zwar ist die in A. ca. 3 mal so dunkel wie die in Bzl. — Der *α Benzyläther* (VI.) wird erhalten durch Behandeln des *β-Naphthochinonmonoximbenzyläthers* (VII.) (goldgelbe Prismen;

V. $C_{10}H_6 \leqslant \begin{matrix} N \cdot OCH_3 \\ N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ VI. $C_{10}H_6 \leqslant \begin{matrix} N \cdot OC_7H_7\ (\alpha) \\ N \cdot OH\ (\beta) \end{matrix}$ VII. $C_{10}H_6 \leqslant \begin{matrix} N \cdot OC_7H_7 \\ O \end{matrix}$

F. 101°), mit Hydroxylamin in A.; große, gelbe Prismen aus Chlf. + Aceton; F. 168°. Löst sich in alkoh. Alkalien orangegelb, geht aber rasch in Dioximanhydrid über. Das *Benzoylderivat* bildet schwach gelbe Nädelchen; F. 116°. — Folgende Tabelle veranschaulicht die Intensitätsunterschiede in den verschiedenen Medien:

$^1/_{100}$-n. Lsg. in	Naphthochinondioxim		Benzoylderivat vom	
	Methyläther	Benzyläther	Methyläther	Benzyläther
Alkohol	1	1	3,0	3,1
Benzol	2,1	1,8	1	1
Chloroform	3,6	3,7	2,0	2,1
Alkoh. KOH	36,4	36,3	—	—

Die hypsochrome (anti-auxochrome) Wrkg. des Benzoyls zeigt sich auch beim Benzyläther. — Nimmt man die Lsg. des β Naphthochinondioxim-α-benzyl-β-benzoylesters in Bzl. (die hellste) als Einheit, so ergibt sich folgende Übersicht:

Derivate des β-Naphthochinondioxims	$^1/_{100}$-n. Lsg. in		
	Benzol	Chloroform	Alkohol
α-Benzyl-β-benzoyläther	1,0	2,0	3,1
α-Methyl β-benzoyläther	1,2	2,3	3,5
α-Methyläther	10,6	21,1	5,2
α Benzyläther	14,0	28,3	7,8

Es ist ersichtlich, daß die monosubstituierten Derivate intensiver farbig sind als die disubstituierten. Vor allem ist bemerkenswert, daß die Intensitäten der Lsgg. des β-Naphthochinondioxim-α-methyläthers und des Benzyläthers den Molekulargewichten der gelösten Stoffe fast genau proportional sind; z. B. $\frac{7,8}{5,2} = 1,4$ und $\frac{278}{202} = 1,37$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4344—50. 9/11. [15/10.] 1907.) Jost.

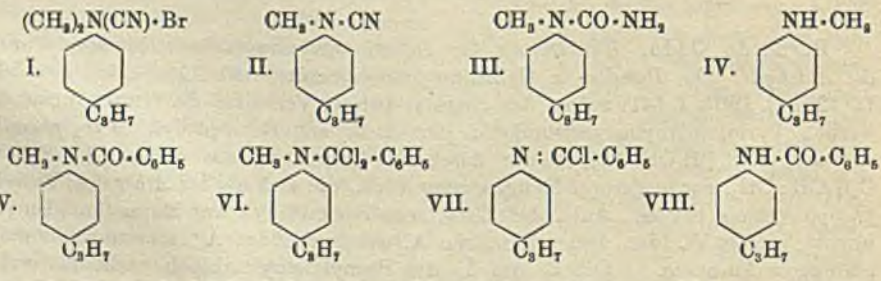
Bernardo Oddo, *Einwirkung der Pyridinorganomagnesiumverbindungen auf die Aldehyde.* Die *Pyridin-* u. *Chinolinorganomagnesiumverbb.* (Gaz. chim. ital. **34**. II. 420; C. **1905**. I. 541) zeigen das charakteristische Verhalten der Grignardschen Verbb. Pyridinmethylmagnesiumjodid gibt z. B. mit Benzaldehyd *Methylphenylcarbinol*, $C_6H_5CH(OH)CH_3$, ferner durch W.-Abspaltung aus diesem A. *Styrol*, $C_6H_5CH : CH_2$, sowie geringe Mengen einer Verb., die sich als der *Äther* des *Methylphenylcarbinols* erwies. Auch bei Einw. von Benzaldehyd auf Magnesiumphenylbromid erhielt Vf. den dem sekundären A. entsprechenden Ä., allerdings in weit geringerer Ausbeute. — Die B. des Ä. des Phenylmethylcarbinols stellt das erste Beispiel der Esterifizierung mittels der Salze organischer Basen dar. — Während ferner bei Anwendung von Methylmagnesiumjodid oder der erwähnten Pyridinverb.

Styrol bei Einw. von Benzaldehyd entsteht, gibt unter denselben Bedingungen Magnesiumphenylbromid und die entsprechende Pyridinverb. *Tetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$.

Experimenteller Teil. I. Benzaldehyd u. Magnesiummethylpyridinjodid. Die nach den früheren Angaben (l. c.) bereitete Pyridinverb. wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit kleinen Mengen Benzaldehyd, verd. mit dem gleichen Volumen wasserfreien Ä., versetzt, 24 Stdn. unter öfterem Schütteln stehen gelassen, dann mit Eis behandelt, mit verd. HCl (besser als mit Essigsäure) schwach angesäuert u. die äth. Schichten nach dem Waschen, Trocknen etc. fraktioniert. Außer geringen Mengen *Pyridin* u. *Styrol* wurden erhalten a) *Methylphenylcarbinol*, $C_8H_{10}O$, identifiziert durch sein *Benzoylderivat*, $C_6H_5CHO(CH_3)COC_6H_5$, farbloses Öl, Kp_{10}. 179 bis 180° u. b) *Methylphenylcarbinoläther*, $C_6H_5CH(CH_3)OCH(CH_3)C_6H_5$, Fl., Kp_{10}. 240 bis 245°, Kp. 335—340°. Mol.-Gew. gefunden kryoskop. in Bzl. 211,59—223,35, ber. 226. Beim Erhitzen am Rückflußkühler, sowie bei Einw. von k. 10%ig. KOH liefert der Äther eine in ihrer Natur noch aufzuklärende *Verb.*, gelbliche Nadeln, F. 90—92°, ll. in A., wl. in k., l. in w. Bzn., swl. in PAe. u. Lg., unl. in Alkalien, Carbonaten und verd. Mineralsäuren.

II. Benzaldehyd u. Magnesiumphenylpyridinbromid. Bei Einw. von Benzaldehyd auf irgendeine Organomagnesiumverb. entstehen nur geringe Mengen des theoretisch zu erwartenden *Diphenylcarbinols*. Das Magnesiumphenylpyridinbromid, bereitet aus 52 g Brombenzol, 6,5 g Mg-Pulver und 52 g Pyridin, ergab mit 34 g Benzaldehyd, verd. mit Ä., a) *Benzylalkohol*, C_7H_8O, Kp. 205—206°, Kp_{10}. 130 bis 135°, b) *Benzyläther*, $C_{14}H_{14}O$, Mol.-Gew. gefunden in Bzl. 172,04 und 183,53, ber. 198, c) *Tetraphenyläthan*, $C_{26}H_{22}$, F. 209°, identifiziert durch das *α,α.β,β-4-Nitrophenyläthan*, $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$, d) *Benzhydroläther*, $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$, F. 110° und e) *Diphenylcarbinol*, $C_6H_5CHOHC_6H_5$, F. 67°. — Dieselben Prodd. entstanden bei Anwendung von *Phenylmagnesiumbromid*. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 356—66. 21/10. [Aug.] 1907. Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Franz Sachs und **Walter Weigert**, *Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds. VI.* (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2163; C. **1906**. II. 233.) Nach F. und L. SACHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 517; C. **1905**. I. 736) entsteht bei bei der Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumbromid auf das aus diesem Reagens und Methyl-p-dimethylaminophenylcarbinol erhaltene n. Reaktionsprod. bei 100° eine Base $C_{11}H_{17}N$, in der das *Isopropyl-p-dimethylaminobenzol (N-Dimethylcumidin)*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$, vermutet wurde. Die Vff. haben unter Benutzung des von V. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges **37**. 2678; C. **1904**. II. 520) zur Entalkylierung tertiärer Amine angegebenen Verf. die Base nach folgendem Schema zum p-Cumidin abgebaut:



und damit die Richtigkeit der früheren Annahme bestätigt. — *N-Dimethycumidin.* Pikrat, $C_{11}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus A.; F. 112°. — Das *Brommethylat*,

$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3Br$, wird als Nebenprod. bei der Einw. von Bromcyan auf die Base erhalten; es schm. nach dem Fällen seiner alkoh. Lsg. mit A. bei 165°. — Durch Umsetzung des Dimethylcumidins mit Bromcyan zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade wird man den eben erwähnten Brommethylat das *p-Isopropylphenylmethylcyanamid* (II.) als gelbliches Öl vom Kp_{10}. 165° erhalten. — Bei 10 Min. langem Kochen des Cyanamids mit 30%ig. H_2SO_4 entsteht das *N-Methyl-p-isopropylanilin-N-carbonsäureamid* (III.); stäbchenförmige Krystalle (aus HCl durch NH_3); F. 118°. — Bei längerem Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 geht das Säureamid in das *N-Methylcumidin* (IV.) über; aromatisch riechendes Öl; Kp_{11}. 111—112°. — $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$. In W. ll. Krystalle, F. 128°. — $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystalle (aus W. + wenig HCl), F. 192°. — Pikrat, $C_{10}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 147°. — *Benzoylverb.* (V.), nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt. Prismen aus PAe., F. 58°; unl. in W., wl. in Lg., sonst ll. — Beim Erhitzen der Benzoylverb. mit PCl_5 (Phase VI.) im Ölbade entweicht unter lebhafter Rk. bei 123° Methylchlorid (Phase VII.); nach kurzem Erhitzen auf 140° wird dann das Reaktionsprod. mit Eiswasser zers. und aus dem erhaltenen Öl durch Ausziehen mit h. A. das *Benzoylcumidin* (VIII.) isoliert; Spieße aus A., F. 162°. — Letzteres wird durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150° in Benzoesäure und *Cumidin* gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4356—61. 9/11. [16/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Franz Sachs und **Walter Weigert**, *Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds. VII.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Bei der Umsetzung des *Dimethylaminobenzaldehyds* mit *Organomagnesiumverbb.* erhält man je nach den Versuchsbedingungen Carbinole, ungesättigte KW-stoffe oder Verbb., in denen der Aldehydsauerstoff durch zwei Alkylreste ersetzt ist. 1. Die Carbinole bilden sich in normaler Weise aus je 1 Mol. Aldehyd und magnesiumorganischer Verb.; bei ihrer Isolierung sind Temperaturerhöhungen zu vermeiden. — 2. Ungesättigte KW-stoffe erhält man bei der direkten Dest. des Carbinols im Vakuum. — 3. Der Ersatz des Aldehydsauerstoffs durch zwei Alkylreste vollzieht sich in der Weise, daß auf das zunächst gebildete n. Reaktionsprod. die im Überschuß vorhandene magnesiumorganische Verb. einwirkt, z. B. bei CH_3J:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH_3 + BrMg \cdot CH_3 = MgO + MgBr_2 + (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2.$$

Zur Ausführung der Rk. läßt man zu der aus je 4 Mol. Mg und Alkylbromid in absol. Ä. erhaltenen Lsg. des Alkylmagnesiumbromids den Aldehyd hinzutropfen, entfernt den Ä. durch Abdampfen und Evakuieren, erhitzt die zurückbleibende M. 8 Stdn. auf 110°, zers. das Reaktionsprod. mit Eis, fügt verd. H_2SO_4 bis zur klaren Lsg. hinzu und fällt mit NH_3. Nach den drei Verff. haben die Vff. zur Ergänzung früherer Unterss. eine Reihe von Derivaten dargestellt.

Aus je 2 Mol.-Gew. n-Propylbromid u. Mg in Ä. erhält man durch 1 Mol.-Gew. des Aldehyds das *n-Propyl-p-dimethylaminophenylcarbinol* [*1-p-Dimethylaminophenylbutanol(1)*], $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, als weißliches Öl, das in einer Kältemischung erstarrt und dann bei 35° schm. Infolge seiner großen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und geringen Beständigkeit beim Kochen mit W., bezw. bei der Vakuumdest. konnte es nicht analysenrein erhalten werden. Sein Hydrochlorid, Pikrat und Platinat sind ölig. Sein *Jodmethylat*, $C_{13}H_{22}ONJ$, wird aus A. durch Ä. in Blättchen vom F. 161° gefällt. — Das Carbinol gibt bei der Dest. unter vermindertem Druck das *1-p-Dimethylaminophenylbuten(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$; weiße M., F. 25°, Kp. 275°, Kp_{10}. 149—150°, unl. in W., sonst ll.; riecht knoblauchartig; entfärbt Br-Eg.-Lsg. — $(C_{13}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Pfir-

sichgelber Nd. (aus HCl); krystallisiert aus A. mit 1 Mol. Krystallalkohol; F. 140° nach vorherigem Erweichen. — Pikrat, $C_{12}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Stäbchen, F. 114,5°. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{11} \cdot N(CH_3)_4J$. Blättchen aus W., F. 212°. — Aus Isobutylbromid u. Mg (je 2 Mol.-Gew.) in Ä. wird durch den Aldehyd (1 Mol.-Gew.) das *1-p-Dimethylaminophenyl-3-methylbutanol(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, erhalten; Nadeln (aus h. Lg.), F. 77°, ll., außer in Lg. u. PAe. Sein Jodmethylat schm. bei 150°. — Bei der Dest. des Carbinols unter 15 mm Druck geht bei 148—149° das *1-p-Dimethylaminophenyl-3-methylbuten(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3)_2$, als wasserhelles Öl über, das in einer Kältemischung erstarrt, aber bei gewöhnlicher Temperatur fl. ist. — *Pikrat*, F. 137°. — $(C_{13}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Pfirsichgelbe Spieße (aus verd. HCl), F. 154°.

Bei der Umsetzung des Aldehyds (1 Mol.-Gew.) mit Isoamylbromid u. Mg (je 2 Mol.-Gew.) in Ä. entsteht das *1-p-Dimethylaminophenyl-4-methylpentanol(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$; weißer Nd. (aus A. durch Eiswasser), F. 48°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{26}ONJ$. Gelblichweiße Krystalle (aus A.-Ä.), F. 141°. — Durch Dest. des Carbinols unter 9 mm Druck wird bei 164—166° das *1-p-Dimethylaminophenyl-4-methylpenten(1)*, $N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, als ein gelbes Öl erhalten, das in einer Kältemischung erstarrt, aber bei gewöhnlicher Temperatur fl. ist. — Pikrat, F. 111°. — Pt-Salz, F. 167°. — *Jodmethylat.* Krystalle (aus A.-Ä.), F. 180°. — Das aus Isopropylbromid, Mg u. dem Aldehyd erhaltene *1-p-Dimethylaminophenyl-2-methylpropanol(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$, schm. nach dem Umkrystallisieren aus Lg. bei 39°, sein Jodmethylat bei 118°. — Das aus dem Carbinol bei 11 mm und 134—135° dargestellte *1-p-Dimethylaminophenyl-2-methylpropen(1)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3)_2$, wird als farbloses Öl gewonnen, das zu einer bei 37° schm. M. erstarrt. — Pikrat, $C_{12}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Stäbchen (aus Methylalkohol), F. 140°. — *Jodmethylat*, F. 170°. — Setzt man 1 Mol.-Gew. des Aldehyds mit je 4 Mol.-Gew. Isopropylbromid und Mg in Ä. um und erhitzt den Rückstand der äth. Lsg. auf 110°, so erhält man das *1-p-Dimethylaminophenyldiisopropylmethan* (*1-p-Dimethylaminophenyl-1¹-methoäthyl-2-methylpropan*), $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CH_3)_2]_2$; aromatisch riechendes Öl, Kp. 268°. — Pikrat, F. 150°. — Jodmethylat, F. 171°. — Auf analoge Weise werden aus 1 Mol.-Gew. Aldehyd und je 4 Mol.-Gew. Isoamylbromid und Mg (bei 120°) das *1-p-Dimethylaminophenyldiisoamylmethan* (*1-p-Dimethylaminophenyl-1⁸-methobutyl-4-methylpentan*), $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$, als Öl vom Kp. 309—310°, bezw. Kp_{13}. 184—185° erhalten. — Jodmethylat, F. 175°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4361—67. 9/11. [16/12] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Franz Sachs u. Walter Weigert, *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf den p-Dimethylaminozimtaldehyd.* Im Anschluß an die Einw. von magnesiumorganischen Verbb. auf den Dimethylaminobenzaldehyd (vgl. die beiden vorstehenden Reff.) haben die Vff. das Verhalten des *p-Dimethylaminozimtaldehyds*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CHO$, untersucht. Hier ließen sich am leichtesten die ungesättigten Verbb. gewinnen. Nur wenn, wie bei der Einführung des Phenylrestes, keine Gelegenheit zur Wasserabspaltung gegeben war, konnten die Carbinole isoliert werden. Eine Rk. nach Schema 3 (s. vorangehendes Ref.) wurde nicht beobachtet. — Bei Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid (aus je 2 Mol.-Gew. C_2H_5J und Mg) in Ä. mit dem Dimethylaminozimtaldehyd in Bzl. konnte das Carbinol nicht isoliert werden; es wurde bei der Dest. unter vermindertem Druck gleich das *1-p-Dimethylaminophenylpentadien(1,3)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$, erhalten; gelbe Krystallmasse aus A., F. 65°, Kp_{10}. 165—166°; l. in Ä. und Eg. mit gelber Farbe. Brom wird sofort entfärbt. Es liefert mit HBr bei 100° ein weißes Additionsprod. vom F. 100°. — Hydrochlorid. Weißer, an der Luft leicht veränderlicher Nd. — Pikrat,

$C_{13}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Schm. nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 145°. — Aus Brombenzol (2 Mol.), Mg (2 Mol.) und dem Aminoaldehyd (1 Mol.) erhält man in Ggw. von Jod nach dem Zers. mit NH_3 das *1-p-Dimethylaminophenyl-3-phenylpropen(1) ol(3)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, als braunen Nd. Der Alkohol wird durch Lösen in Bzl. u. Fällen mit PAe. gereinigt, färbt sich bei 130° schwarz, schm. bei 160°, löst sich in Ä. mit gelber, in Eg. mit roter, in Chlf. und A. mit brauner Farbe und gibt mit $PtCl_4$ einen rotvioletten, mit CH_3J einen braunen Nd. — Durch Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid (je 2 Mol. Benzylchlorid u. Mg) in Ä. mit dem Aminoaldehyd (1 Mol.) wurde nach dem Ammoniakalischmachen eine halbfeste, graubraune M. erhalten, die beim Auskochen mit Aceton W. abspaltet. Beim Erkalten der Acetonlsg. schied sich das *1-p-Dimethylaminophenyl-4-phenylbutadien(1,3)*, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, krystallinisch aus; gelbe Krystalle aus Lg., F. 171°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4368—69. 9/11. [16/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Theodor Curtius, *Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen.* III. Abhandlung. **Hermann Fr. Bollenbach**, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoesäure.* (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 238; C. **1907**. II. 1498.) Kocht man 2,4-Dinitrobenzoesäure in A. mit überschüssigem Hydrazinhydrat, so entsteht *2-Nitro-4-aminobenzoesäure;* es wird also die p-Nitrogruppe reduziert. Hydrazinhydrat und *2,4-Dinitrobenzoesäureester* wirken je nach den Bedingungen in verschiedener Weise aufeinander ein. Fügt man Hydrazinhydrat zu einer alkoh. oder äth. Lsg. des Esters, so entsteht ein Gemisch von *Nitroaminoester* u. *Bisnitroaminobenzoylhydrazin*, nicht, wie zu erwarten, das Hydrazid der Dinitro- oder der Nitroaminosäure; trägt man aber die warme, alkoh. Lsg. des Dinitroesters in eine ebensolche von Hydrazinhydrat ein, so entsteht nur Nitroaminoester. *2-Nitro-4-aminobenzhydrazid* erhält man beim Kochen des Nitroaminoesters mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat. Das Hydrazid liefert mit salpetriger S. *Nitroaminobenzazid*, das durch einige Umsetzungen charakterisiert wurde. Durch weitere Einw. von salpetriger S. Nitrooxybenzazid zu erhalten, gelang nicht. Kocht man das Nitroaminobenzazid mit W., so entsteht symm. Bisnitroaminophenylharnstoff und dessen Spaltungsprod. 2-Nitro-1,4-phenylendiamin, beim Kochen mit A. entsteht Nitroaminophenylurethan.

Experimentelles. *2,4-Dinitrobenzoesäure.* 100 g 2,4-Dinitrotoluol werden in 600 ccm konz. H_2SO_4 von 50° gelöst und unter 60° allmählich mit 100 g Chromsäure versetzt. Dann wird unter Kühlung langsam W. zugesetzt. Weiße Krystalle. F. 179°; wl. in k. W. und A. — *2-Nitro-4-aminobenzoesäure*, $C_7H_6O_4N_2$. 10 g 2,4-Dinitrobenzoesäure in 30 ccm absol. A. werden mit 100 ccm reinsten Hydrazinhydrats versetzt und gekocht. Ziegelrote Nädelchen aus h. W. F. 255°; wl. in k. W. und A., sowie in verd. Salzsäure. — Ag-Salz, $C_7H_5O_4N_2Ag$. Grünlichbraune Schuppen; wl. in W., A., Ä. u. SS. — Na-Salz, $C_7H_5O_4N_2Na + 2H_2O$. Rotbrauner, körniger Nd. Etwas l. in A. — *2,4-Dinitrobenzoesäureäthylester.* 50 g der S. in 150 ccm A. werden mit HCl gesättigt und 5—6 Stunden gekocht. Weiße Nadeln aus A., F. 41°. — *2-Nitro-4-aminobenzoesäureäthylester*, $C_9H_{10}O_4N_2$. Eine warme Lsg. von 5 g Hydrazinhydrat in 5 g absol. A. wird mit 10 g Dinitrobenzoesäureester in 25 ccm absol A. versetzt und 3 Stunden gekocht. Hellgelbe Nadeln aus verd. A. oder h. W. F. 130°. Der Ester liefert beim Kochen mit Natronlauge die zugehörige S., konnte aber aus dieser durch Veresterung nicht erhalten werden.

2-Nitro-4-aminobenzhydrazid, $C_7H_8O_3N_4 = (NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CONH \cdot NH_2$. 2 g Nitroaminobenzoesäureester werden mit 3 g etwas verd. Hydrazinhydrats (Kp. 116 bis 118°) $^1/_2$ Stunde gekocht. Goldgelbe Blättchen oder rötlichgelbe Säulen aus h. W. F. 212°; ll. in A., Alkalien u. verd. Mineralsäuren, wl. in Eg., unl. in Ä.,

Bzl., Chlf. und Lg. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. und FEHLINGsche Lsg. beim Erwärmen. — *Benzal-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{12}O_3N_4$ = $(NO_2)(NH_2)\cdot C_6H_3\cdot CONH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Aus dem Hydrazid in h. W. beim Schütteln mit Benzaldehyd. Dunkelgelbe Krystalle aus h. A. F. 187—189°; ll. in A. und Eg., unl. in W., Chlf., Bzl. und Ä. — *o-Oxybenzal-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{12}O_4N_4$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3\cdot CONH\cdot N:CH\cdot C_6H_4OH$. Aus je 1 g Hydrazid u. o-Oxybenzaldehyd in h. W. Gelbe Krystalle aus A. F. 210°; unl. in W., l. in A. u. Ä. — *Aceton-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{10}H_{12}O_3N_4$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3\cdot CONH\cdot N:C(CH_3)_2$. Aus dem Hydrazid in k. W., beim Schütteln mit Aceton. Goldgelbe Krystalle aus W. F. 204—206°; ll. in A. und Ä. — *Dibenzoyl-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{21}H_{16}O_5N_4$ = $(NO_2)(C_6H_5\cdot CONH)C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH(CO\cdot C_6H_5)$. Aus 1 g Hydrazid in h. W. mit Natronlauge und 4—5 g Benzoylchlorid beim Schütteln. Krystalle aus A. F. 239—241°. — *Triacetyl-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{13}H_{14}O_6N_4$ = $(NO_2)(CH_3\cdot CONH)C_6H_3\cdot CON(CO\cdot CH_3)\cdot NH(CO\cdot CH_3)$. Aus 1 g Hydrazid beim Erwärmen mit 4—5 g Essigsäureanhydrid. Blättchen aus h. W. F. 255°; ll. in W., A., Eg., unl. in Ä. — *Bis-2-nitro-4-aminobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{12}O_6N_6$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NH_2)(NO_2)$. Aus 2,4-Dinitrobenzoesäureester mit alkoh. Hydrazinhydrat oder aus dem Hydrazid beim Kochen mit alkoh. Jodlsg. Gelbbraune Krystalle aus h. W. F. 238°; unl. in k. W. u. Ä., l. in Alkalien und SS.

2-Nitro-4-aminobenzazid, $(NO_2)(NH_2)C_6H_3\cdot CON_3$. 2 g Nitroaminobenzhydrazid in h. W. werden mit Eg. und nach dem Erkalten mit 1 g Natriumnitrit in 50 ccm W. versetzt, bis sich rote Flocken ausscheiden. Die Verb. ist unl. in W., A. und Ä. und verpufft beim Erhitzen. Sie wird durch verd. Natronlauge schon in der Kälte unter Rückbildung der S. verseift. — *2-Nitro-4-aminobenzanilid*, $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3\cdot CONHC_6H_5$. 1 g Nitroaminobenzazid wird mit überschüssigem Anilin 6—8 Stdn. gekocht. Weiße Nadeln aus h. W. F. 226°; wl. in W., A. und Ä. — *Acetyl-2-nitro-4-aminobenzanilid*, $C_{15}H_{13}O_4N_3$ = $(NO_2)(CH_3\cdot CONH)C_6H_3\cdot CONHC_6H_5$. Aus dem Anilid beim Kochen mit überschüssigem Eg. Dunkelgelbe Nadeln aus h. W., F. 238°; unl. in k. W., A. und Ä. — *2-Nitro-4-aminophenylurethan*, $(NO_2)(NH_2)C_6H_3NH\cdot COOC_2H_5$, entsteht beim Kochen des Nitroaminoazids mit überschüssigem A. Dunkelroter Sirup. Daneben entstand *2-Nitro-1,4-phenylendiamin* vom F. 137°. — *Symm. Bis-2-nitro-4-aminophenylharnstoff*, $C_{13}H_{12}O_5N_6$ = $(NO_2)(NH_2)C_6H_3\cdot NHCONH\cdot C_6H_3(NH_2)(NO_2)$. Beim Kochen des Azids mit viel W. Schwarzbraune, körnige M., unl. in W., A., Ä. und Eg. Liefert beim Kochen mit konz. Natronlauge 2-Nitro-1,4-phenylendiamin.

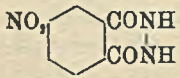
Nitrobenzol wird bei 125° durch Hydrazinhydrat zu *Anilin*, o-Nitrophenol bei 105° zu *o-Aminophenol*, p-Nitrophenol bei 115° zu *p-Aminophenol*, m-Dinitrobenzol in alkoh. Lsg. in der Kälte zu *m-Nitranilin* reduziert, während sowohl m- als auch p-Nitrobenzoesäure bei 125° unverändert bleiben. Schüttelt man eine Lsg. von p-Nitrosodimethylanilin in Lg. mit Hydrazinhydrat, so entsteht *Tetramethyldiaminoazoxybenzol*, $C_{16}H_{20}ON_4$. Braune, metallglänzende Nadeln aus h. A. F. 243°. Daneben entsteht p-Aminodimethylanilin. Die Azoxyverb. läßt sich auch bequem erhalten, wenn man in die feuchte, äth. Lsg. von p-Nitrosodimethylanilin überschüssiges Natriumamalgam einträgt. (Journ. f. prakt. Chem. [2] 76. 281—301. 12/10. 1907. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Theodor Curtius, *Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen.* IV. Abhandlung. Alfred Hoesch, *Über β-Nitro- und β-Aminophthalhydrazid.* Da sich *Phthalylhydrazid* nicht nitrieren läßt, wurde das β-Nitrophthalhydrazid aus β-Nitrophthalsäurediäthylester dargestellt. Das *β-Nitrophthalhydrazid* (I.) entsteht in Form seines Diammoniumsalzes, aus dem es mit verd. Essigsäure freigemacht

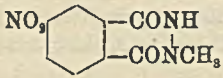
wird. Das Nitrophthalhydrazid ist stärker sauer als Phthalhydrazid und wird aus der alkal. Lsg. nicht mit CO_2 frei gemacht. Trotzdem ist auch bei ihm nur ein Imidwasserstoff durch Metalle ersetzbar. Mit Schwefelammonium läßt es sich zu *β-Aminophthalhydrazid* reduzieren, das auch direkt aus Nitrophthalsäureester und Hydrazinhydrat bei 120—130° entsteht. Dies ist bemerkenswert, da die meisten Mononitrosäuren durch Hydrazinhydrat nicht reduziert werden (siehe vorsteh. Ref.). Das Aminophthalhydrazid ist schwächer sauer als das Nitrophthalhydrazid. Es bildet nur mit starken Basen beständige Salze; in SS. ist es l., bildet aber mit ihnen keine beständigen Salze. Die Aminogruppe des Aminophthalhydrazids läßt sich diazotieren und gibt dann die gebräuchlichen Diazoreaktionen.

Experimenteller Teil. *β-Nitrophthalhydraziddiammonium*, $C_8H_9O_4N_5$ = $NO_2 \cdot C_6H_3 : (CO \cdot NH—)_2, N_2H_4$. Aus 50 g β-Nitrophthalsäurediäthylester in der gleichen Menge A. beim Kochen mit 20 g Hydrazinhydrat. Tiefroter, amorpher Nd., ll. in W., wl. in h. A, unl. in Ä. Schmilzt bis 300° nicht. Scheint auch in einer gelben Modifikation zu bestehen. Liefert in wss. Lsg. beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin. — *β-Nitrophthalhydrazid*, $C_8H_5O_4N_3$ (I.). Aus dem Diammoniumsalz in w. W. mit verd. Essigsäure. Hellgelbes Pulver oder goldgelbe Täfelchen, F. 298°, unl. in k., swl. in h. W., unl. in k. A., Ä., Chlf., Bzl. Sublimiert. — K-Salz, $C_8H_4O_4N_3K + 3H_2O$. Scharlachrote, prismatische Nädelchen, die bei 150° das Krystallwasser verlieren und dunkelgelb werden; ll. in w., wl. in k. W., swl. in A. — Ca-Salz, $C_{16}H_8O_8N_6Ca$. Orangegelber Nd. Undeutliche Krystalle aus h. W., unl. in A. — Cu-Salz, $C_{16}H_8O_8N_6Cu$. Krystallinischer, grüner Nd. Die Lsg. des K-Salzes gibt mit den meisten Metallsalzen wl. Nd. β-Nitrophthalhydrazid wird von Brom und von H_2SO_4 nicht verändert, von starker Salzsäure bei 150° gespaltet. — *Methyl-β-nitrophthalhydrazid*, $C_9H_7O_4N_3$ (II.). Aus dem trockenen K-Salz des β-Nitrophthalhydrazids und CH_3J bei 150°. Gelbe Nadeln aus A., F. 295°, zll. in W., l. in Alkalien mit roter Farbe. — *Diacetyl-β-nitrophthalhydrazid*, $C_{12}H_9O_6N_3$ = $NO_2 \cdot C_6H_3 : [CON(CO \cdot CH_3)—]_2$. Aus β-Nitrophthalhydrazid und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen. Farblose Blättchen aus A., F. 165°. — *β-Nitrophthalhydrazidcarbonsäureester*. $C_{11}H_9O_6N_3$ (III.). Aus dem trockenen K-Salz

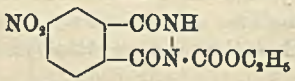
I.



II.



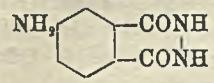
III.

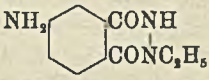


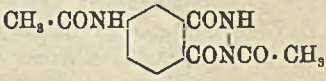
des β-Nitrophthalhydrazids und Chlorkohlensäureester beim Kochen. Gelbliche Blättchen aus Ä., F. 115°, sll. in A., zll. in Ä., swl. in Bzl. und Lg. Liefert beim Kochen mit W. β-Nitrophthalhydrazid zurück. β-Nitrophthalhydrazid wird von rauchender HNO_3 und konz. $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte, von Chromsäurelsg. in der Wärme zu β-Nitrophthalsäure oxydiert.

β-Aminophthalhydrazid, $C_8H_7O_2N_3 + H_2O$ (IV.). Aus 10 g β-Nitrophthalhydrazid in viel Ammoniak durch Einleiten von H_2S bei 60°, bis die tiefrote Farbe hellbraun geworden ist, Kochen und Einleiten von CO_2. Gelbliche Nadelbüschel aus h. W. (mit 1 Mol. H_2O). Schmelzen nicht bis 300°. Entsteht auch aus β-Nitrophthalsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat bei 130—140°; wl. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., l. in Alkalien. In h. verd. SS. l., wird beim Erkalten wieder in freier Form abgeschieden. Na-Salz, $C_8H_6O_2N_3Na + 7H_2O$. Hellgelbe Nadeln; l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. — Ca-Salz, $C_{16}H_{12}O_4N_6Ca$. Fleischfarbener Nd., wl. in h. W., unl. in A. und Ä. — Cu-Salz, $C_{16}H_{12}O_4N_6Cu$. Bräunlicher Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in β-Aminophthalhydrazid und ein hellgrünes, basisches Cu-Salz, $C_8H_7O_2N_3Cu$ (?). Die Lsg. des β-Aminophthalhydrazids gibt mit vielen Metallsalzen wl. Ndd. β-Aminophthalhydrazid wird von konz. Salzsäure bei

150° unter B. von m-Aminobenzoesäure gespalten, von warmer verd. HNO_3, Permanganat u. Bichromat völlig zerstört. — *Äthyl-α-aminophthalhydrazid*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (V.). Aus dem trockenen Na-Salz mit C_2H_5J bei 130—140°. Gelbe Flocken aus W., F. 155° unscharf, sll. in A., zll. in h. W., wl. in Ä. und Bzl. — *Diacetyl-β-aminophthalhydrazid*, $C_{12}H_{11}O_4N_3$ (VI.). Aus β-Aminophthalhydrazid u. Essigsäure-

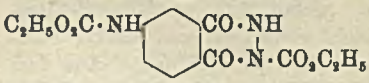
IV. 

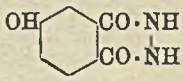
V. 

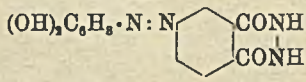
VI. 

anhydrid beim Kochen. Gelbliche Täfelchen aus A., F. 212°, ll. in h. A., swl. in Ä. und Bzl. Wird beim Kochen mit W. verändert. — *β-Aminophthalhydraziddicarbonsäureester*, $C_{14}H_{15}O_6N_3$ (VII.). Aus dem trockenen Na-Salz des β-Aminophthalhydrazids mit 2 Mol. Chlorkohlensäureester bei 150°. Gelbliche Blättchen aus Ä., sll. in A., zll. in Ä., swl. in Bzl., Lg., Chlf. Sintert bei 100°, F. ca. 148 bis 150°.

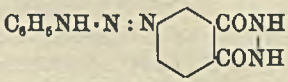
β-Oxyphthalhydrazid, $C_8H_6O_3N_2$ (VIII.). Aus 5 g β-Aminophthalhydrazid in verd. H_2SO_4 durch Diazotieren mit 1,8 g $NaNO_2$ u. Erwärmen. Gelbliches, amorphes Pulver, F. über 300°. In Alkalien gelbrot l., wird durch SS., nicht durch CO_2, gefällt; l. in konz. H_2SO_4; beim Verdünnen in freiem Zustande abgeschieden; unl. in k. W., A., Ä., Bzl. und Chlf. — *Resorcinazophthalhydrazid*, $C_{14}H_{10}O_4N_4$ (IX.). Aus

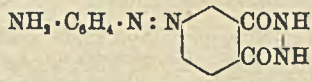
VII. 

VIII. 

IX. 

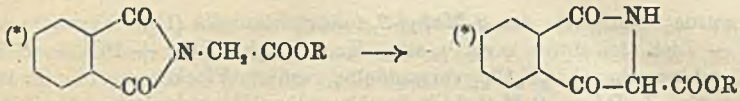
diazotiertem β-Aminophthalhydrazid und alkal. Resorcinlsg. Dunkelrotes Pulver aus Eg., ll. in Alkalien, wl. in SS., unl. in k. W., A., Ä. — *Benzol-β-diazoaminophthalhydrazid*, $C_{14}H_{11}O_2N_5 + {}^1/_2H_2O$ (X.). Aus 10 g β-Aminophthalhydrazid in verd. Salzsäure durch Diazotieren (3,5 g $NaNO_2$) und Kuppeln mit 6,5 g Anilinchlorhydrat in 50 ccm W. Fällt bei Zusatz von Natriumacetat. Orangegelber Nd. Krystalle aus absolutem A. Zers. sich bei 185—187° unter Volumenvergrößerung, ohne klar zu schmelzen; ll. in Alkalien, unl. in W., Bzl., Lg., Ä., zll. in h. A. — *p-Aminobenzol-β-azophthalhydrazid* (XI.). Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{12}O_2N_5Cl + {}^1/_2H_2O$,

X. 

XI. 

entsteht aus 10 g Benzol-β-diazoaminophthalhydrazid mit 5 g Anilinchlorhydrat u. 25 g Anilin bei 45°. Mkr. Prismen, tief dunkelrot mit Metallglanz, F. unscharf 240°. Das freie p-Aminobenzol-β-azophthalhydrazid, $C_{14}H_{11}O_2N_5$, entsteht aus dem Chlorhydrat durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit CO_2. Rote Flocken aus verd. A., amorph. Zers. sich über 290°; swl. in W., zll. in h. A., unl. in Bzl. und Lg., l. in SS. und Alkalien. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 301—30. 12/10. 1907. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Viktor Jürgens, *Zur Kenntnis der m-Toluylsäure.* Nach FINDEKLEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3542; C. **1905**. II. 1678) u. KUSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1971; C. **1904**. II. 237) wird die von GABRIEL u. COLMAN aufgefundene *Umlagerung des Phthalylglycinesters in 1,4-Dioxychinolincarbonsäureester-(2)* mittels Natriummethylat:

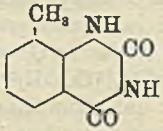


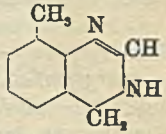
durch in (*)*m*-Stellung zum Carbonyl befindliche Substituenten nicht gehindert; bei Anwesenheit einer *o*-ständigen Methylgruppe tritt jedoch, wie Vf. ermittelte, die Isomerisation — wohl aus sterischen Gründen — nicht mehr ein. — Zur Darst. von *α-Methylphthalsäure*, $C_6H_3(CH_3)^1(COOH)^{2,3}$, ging Vf. von der *2-Nitro-1,3-toluylsäure* aus; diese wurde reduziert und dann diazotiert; bei dem Vers., hierauf NH_2 nach SANDMEYER durch CN zu ersetzen, trat jedoch nicht die Cyan-, sondern eine OH-Gruppe ein; und auch bei dem zugehörigen *Methylester* war das Resultat das gleiche. Es sollte dann das der *Aminosäure* entsprechende *Nitril* in gleicher Richtung geprüft werden; zu seiner Herst. wurde die 2-Nitro-m-toluylsäure in ihr *Chlorid*, dann in das *Amid* u. das *Nitril* übergeführt; bei der Reduktion des letzteren erfolgte jedoch gleichzeitige Verseifung des Cyanrestes, so daß *2-Amino-m-toluylsäureamid* resultierte. Schließlich wurde das Ziel in der Weise erreicht, daß Vf. den *2-Nitro-m-toluylsäuremethylester* reduzierte, dann NH_2 durch CN ersetzte und verseifte. — Bei der *Nitrierung der m-Toluylsäure* nach FINDEKLEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3553; C. **1905**. II. 1680) erhält man nur etwa 50% des 2-Nitroderivates; in der Mutterlauge ist ein Gemisch isomerer SS. vorhanden, aus dem Vf. durch Behandeln mit $CH_3 \cdot OH + HCl$ einen *?-Nitro-m-toluylsäuremethylester*, $C_9H_9O_4N$, vom F. 81—82° isolieren konnte. Die zugehörige Säure schm. bei 217°, ist aber mit der bei 219° fl. werdenden 2-Nitro-m-toluylsäure nicht identisch. Der durch Reduktion erhaltene *?-Amino-1,3-toluylsäuremethylester* hat den F. 118°. — Durch Erwärmen der *2-Nitro-m-toluylsäure* mit PCl_5, Abdestillieren des $POCl_3$ im Vakuum bei 70° u. Eintragen des zurückbleibenden krystallinischen *Chlorids* in alkoh. Ammoniak wurde das bei 192° schm. *Amid*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$, erhalten; bei der Dest. mit P_2O_5 im Vakuum ging es in das *Nitril*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$, über. Nadeln aus A.; F. 84°; liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium auf 100° *2-Amino-m-toluylsäureamid*, $C_8H_{10}ON_2$; Krystalle aus W.; F. 149°. — Zur Umwandlung in den *Methylester* wurde die *2-Nitro-m-toluylsäure* in 5 Tln. eisgekühltem Methylalkohol mit HCl-Gas behandelt. Krystalle aus Methylalkohol; F. 74°. — Wird von Zn + HCl in Methylalkohol zum Chlorhydrat, $C_9H_{11}O_2N \cdot HCl + H_2O$ des *2-Amino-m-toluylsäuremethylesters* reduziert, wobei die Ausbeute 75% der Theorie erreicht. Der freie Ester wird aus dem Salz durch viel W. als dickes, nach Apfelsinenschalen riechendes Öl gefällt. Nach kurzem Kochen mit Kupfercyanür ist der diazotierte Aminoester in *2-Cyan-m-toluylsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C_6H_3(CN) \cdot COOCH_3$, übergegangen, der sich aus dem Rk.-Prod. durch Übertreiben mit Wasserdampf leicht rein erhalten läßt. Spitze Nadeln aus Lg.; F. 68—70°. — Kocht man den Nitrilester 3—4 Stdn. mit dem 10-fachen Vol. 20%ig. HCl und dampft die Fl. dann auf die Hälfte ein, so beginnt die in allen Solvenzien, außer Bzl., Lg. u. PAe., ll. *α-Methylphthalsäure* auszufallen. Aus 3 Tln. Essigester krystallisiert sie in flachen Nadeln, die bei 150° sintern u. bei 154° unter Aufschäumen schm.; die mit NH_3 neutralisierte wss. Lsg. gibt mit Ag- und Pb-Nitrat amorphe, in h. W. unl. Ndd., während Ba- und Ca-Chlorid krystallinische Fällungen hervorrufen. — Das *Imid* der Säure schm. bei 187°, das *Anhydrid* bei 114—115°; letzteres ging beim Erhitzen mit Glykokoll im Xylolbade in *α-Methylphthalylglycin* (I.) über. Verfilzte Nadeln aus W.; F. 195°; zll. in h. W.; der bei 105° schm. *Methylester*, $C_{12}H_{11}O_4N$, blieb beim Behandeln mit Natriummethylat unverändert.

Die *2-Amino-m-toluylsäure* vom F. 172° diente noch zur Darst. der folgenden cyclischen Verbb.: Als ihre wss., mit K-Cyanat versetzte Lsg. nach 24 Stdn. eingedampft, der Rückstand mit verd. HCl übergossen und nochmals zur Trockne ge-

bracht wurde, resultierte das *8-Methyl-2,4-dioxychinazolin* (II.); Krystalle aus A.; F. 283°. — Ließ sich durch etwa ½-stdg. Kochen mit $POCl_3$ + PCl_5 in *8-Methyl-2,4-dichlorchinazolin*, $C_9H_8N_2Cl_2$, verwandeln; verfilzte Flocken aus Ä.; F. 140°. — Wird von Eg. + HJ zu *8-Methyldihydrochinazolin* (III.) reduziert, wobei die Aus-

I. $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot COOH$

II. 

III. 

beute jedoch nur ⅕ der angewandten Substanzmenge beträgt; kurze, zugespitzte Prismen aus Lg.; F. 112°; äußerst ll., außer in Lg.; Chromat, Gold- u. Platinsalz, $(C_9H_8N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, krystallisieren gut. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4409—15. 9/11. [18/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.). STELZNER.

Paul Mendelssohn-Bartholdy, *Über Derivate von Imiden zweibasischer Säuren.* Bei der *Umwandlung des β-Brom- in β-Oxypropylphthalimid* treten ganz analoge Zwischenphasen auf, wie sie von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2389; C. **1905**. II. 475) bei der entsprechenden γ-Verb. isoliert werden konnten; bei einigen Bromalkylderivaten des Succin- und Diphenylmaleinimids ließ sich jedoch kein den Phthalylabkömmlingen vergleichbares Verhalten feststellen. — I. Derivate des β-Brompropylphthalimids. Wird die Verb. I. 1 Stunde mit eisgekühltem alkoh. Kali geschüttelt, so erhält man beim Vermischen des Filtrates mit Ä. das K-Salz der *β-Brompropylphthalaminsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$, als voluminösen Nd., der mit HBr die freie S. liefert. Rhombische Platten aus Essigester; F. 126°; beim Erhitzen über den F. bildet sich das Imid wieder zurück. — Die *cyclische Iminbase* II. wurde in Form des Chlorhydrats, $C_{11}H_{12}O_3NCl$, aus ihrem schon von GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2409; C. **1905**. II. 477) beschriebenen Nitrosoderivat durch Eindampfen mit der 5-fachen Menge verd. HCl im Vakuum bei 50° zu 42% der Theorie gewonnen. Äußerst hygroskopische Nadeln aus A. + Ä.; F. 134—135°; spaltet sich bei längerem Stehen in wss. Lsg., sowie bei kurzem Erwärmen mit W. zu der *salzsauren Aminobase*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl$, auf. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{11}O_3N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Goldglänzende, langgestreckte Rhomben; F. 190° unter Zers. — Die freie Iminobase scheidet man aus dem salzsauren Salz am besten mit methylalkoh. $NaOCH_3$-Lsg. ab; rechteckige Stäbchen aus ganz wenig lauwarmem A.; F. 138°; sll. in W., A., wl. in Ä., Essigester. — Geht beim Erwärmen mit W., langsam auch schon beim Kochen mit etwas feuchtem Essigester, in die bereits formulierte *β-Aminopropylphthalestersäure* über; rhombische Platten aus 6 Tln. W.; F. 168° unter Zers. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{14}O_4NCl + 2H_2O$. Scharf zugespitzte Nadeln aus wenig w. W., die bei 87° partiell, bei 165° klar schm. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{12}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Säulenförmige Krystalle aus konz. Lsg.; F. 204° unter Aufschäumen. — *β-Oxypropylphthalimid*, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, entsteht durch 1-stünd. Kochen der Verb. I. mit alkoh. KOH; Prismen aus viel PAe.; F. 73°; ll. in A., Bzl., Essigester, wl. in W., Lg.

II. Über Bromalkylsuccinimide. Diese Verbb. sind in W. viel leichter l. und werden von Alkalien weit rascher gespalten als die entsprechenden Phthalimidoderivate. — *β-Bromäthylsuccinimid* (III.) erhielt Vf. durch Eindampfen des

I. $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)Br$

II. $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ CO - O - CH(CH_3) \end{matrix}$

III. $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot CH(Br)CH_3$

Succinimids mit $NaOC_2H_5$-Lsg. im Vakuum und 12-stünd. Erhitzen des hinterbleibenden Na-Salzes mit Äthylenbromid auf 150° zu 60—70% der Theorie. Nadeln aus Lg.; F. 56—57°; auch im Vakuum nicht unzers. flüchtig; ll. in k. W., A., Ä.; wl. in k. PAe., Lg.; die wss. Lsg. reagiert neutral. — Wird von eisgekühlter 2-*n*. KOH zu *β-Bromäthylsuccinaminsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, aufgespalten; flache Blättchen aus Bzl.; F. 101°; ll. in A., Essigester, wl. in Ä., PAe., Lg.; die wss. Lsg. reagiert sauer; wird von SS. und Alkalien leicht gespalten und zers. sich auch beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen rasch. — *γ-Brompropylsuccinimid*, $C_4H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, mit Trimethylenbromid dargestellt. Ausbeute ca. 60%. Blättchen aus PAe.; F. 52°; ll. in A., Ä., Chlf., h. W. — Die um $1H_2O$ reichere Säure war nicht zu erhalten, auch das *β*-Brompropylsuccinimid konnte nicht gewonnen werden, da das zu seiner Bereitung dienende, durch Dest. von bernsteinsaurem Allylamin als bei 249° sd. Fl. dargestellte *N-Allylsuccinimid* keinen HBr addierte.

III. Über Bromalkyldiphenylmaleinimide. Mit Rücksicht auf die von Gabriel u. Cohn (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 3228) hervorgehobene Ähnlichkeit im Verhalten des Phthalsäure- und Diphenylmaleinsäureanhydrids untersuchte Vf. die bis dahin noch unbekannten Bromalkylimide der Diphenylmaleinsäure in der gleichen Richtung. Das aus Benzylcyanid und Jod gewonnene *7,7'-Dicyanstilben*, $C_6H_5 \cdot C(CN) : C(CN) \cdot C_6H_5$, wurde in konz. H_2SO_4 aufgenommen u. die violette Lsg. nach 24 Sdn. in W. gegossen; das *Diphenylmaleinsäureanhydrid* (IV.) schied sich hierbei als ziegelroter Nd. aus, der nach dem Umkrystallisieren aus A. den F. 155° zeigte. — Kocht man das Anhydrid mit alkoh. NH_3 bis zur Lsg. u. dampft dann den A. fort, so fällt das *Diphenylmaleinimid*, $(C_6H_5)_2C_2(CO)_2 > NH$, in gelben Flocken aus; gelbgrüne Nadeln aus wenig Bzl.; F. 217°. — Das beim Eindampfen mit konz. Na-Äthylatlsg. im Vakuum als gelber Rückstand erhaltene Na-Salz des Imids wurde etwa 1 Stde. mit Trimethylenbromid gekocht; es hatten sich dann 70% der Theorie an *γ-Brompropyldiphenylmaleinimid* (V.) gebildet. Gelbe, breite Nadeln aus wenig A.; F. 112°; die bei langsamem Auskrystallisieren entstehenden dunkelgrünen Prismen geben beim Zerreiben ein ebenfalls hellgelbes Pulver; ll. in Ä.; die grüne Lsg. fluoresziert stark gelbgrün. — *β-Bromäthyldiphenylmaleinimid*, $(C_6H_5)_2C_2(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, entsteht (mit Äthylenbromid) langsamer als das Propylderivat; Ausbeute ca. 70%. Sechseckige, bräunlichgrüne Tafeln, bezw. bei rascher Ausscheidung hellgelbe Kryställchen aus der stark fluorescierenden alkoh. Lsg.; F. 94°. — Die Diphenylmaleinimidderivate erwiesen sich gegen wss. und alkoh. Kali, sowie gegen HBr viel beständiger als die entsprechenden Phthalimidabkömmlinge.

IV. Succin- und Diphenylmaleinglycinester. Nach Gabriel u. Colman läßt sich der Phthalylglycinester mittels $NaOC_2H_5$ in ein Isochinolin umwandeln; die vergleichshalber dargestellten Bernstein- und Diphenylmaleinsäurederivate erwiesen sich jedoch der gleichen Umformung nicht zugänglich. — Der noch nicht beschriebene *Diphenylmaleylglycinester* (VI.) wurde aus Diphenylmalein-

IV.
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C - CO \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C} - CO \end{array} > O$$

V.
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C - CO \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C} - CO \end{array} > N \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_2Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

VI.
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C - CO \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C} - CO \end{array} > N \cdot \underset{COOC_2H_5}{\underset{|}{CH_2}}$$

imidnatrium durch 1-stünd. Erhitzen mit Chloressigester auf 160° in fast theoretischer Menge gewonnen; aus der konz., stark fluorescierenden, alkoh. Lsg. schied er sich in gelblichgrünen Nadeln ab; F. 109°. — Bei 4-stündigem Erhitzen mit Natriummethylatlsg. im Rohr auf 100° bildete sich lediglich *Diphenylmaleinsäureanhydrid*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4400—8. 9/11. [18/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Stelzner.

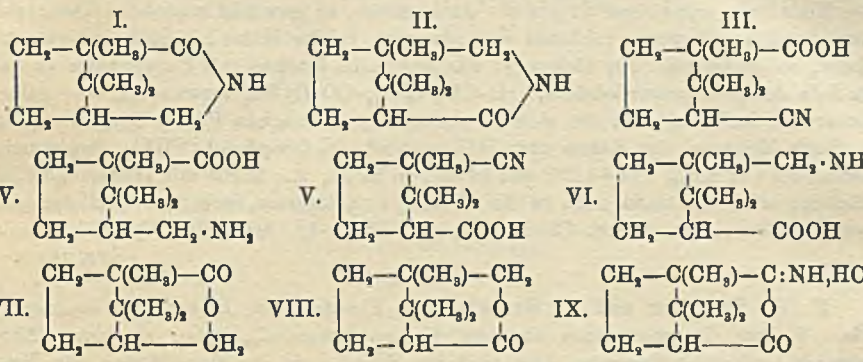
Marc Tiffeneau, *Jodhydrine und Alkyljodhydrine des Styrols.* Unterwirft man Styrol in Ggw. von Ä. der Einw. von Jod und HgO, so erhält man ausschließlich das Jodhydrin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, während sich in Ggw. von A. neben einer wechselnden Menge dieses Jodhydrins die entsprechenden Alkyljodhydrine, $C_6H_5 \cdot CHOR \cdot CH_2J$, bilden. Die Konstitution der letzteren ergibt sich vor allem aus ihrer leichten Überführbarkeit in die α-Alkoxystyrole durch alkoh. Kalilauge, diejenige des Jodhydrins, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, durch dessen Übergang in Acetophenon bei der Dest. selbst unter vermindertem Druck, bezw. in einen Phenylglykoläther, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OR$, bei der Einw. von Na-Alkylat oder alkoh. Kalilauge. — *Phenylglykoljodhydrin,* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2J$, farblose Fl., Kp_{18}. 148—152° unter starker Zers. in Acetophenon, D^0. 1,667. Liefert bei der Einw. von Na-Methylat den *ω-Monomethyläther,* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OCH_3$, Kp_{18}. 132°, Kp_{760}. 237—238°, D^0. 1,080, u. eine *Verb.* $C_{16}H_{18}O_3$, Kp_{18}. 195—197°, D^0. 1,098, welche 2 Atome Brom fixiert und sich leicht in Acetophenon zers. Bildet bei der Einw. von alkoh. Kalilauge den korrespondierenden *ω-Monoäthyläther*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OC_2H_5$, Kp_{760}. 242—243°, D^0. 1,054, und eine Fraktion vom Kp_{15}. 187—190°. Unter dem Einfluß von trockenem KOH in Ggw. von Ä. geht das Jodhydrin in Styroloxyd, unter der Einw. einer konz. $AgNO_3$-Lsg. in *Phenylacetaldehyd* über.

Phenylglykolmethyljodhydrin, $C_6H_5 \cdot CHOCH_3 \cdot CH_2J$, Kp_{14}. 135—138° (korr.), Kp. 245—250° unter geringer Zers., D^0. 1,596. Wird durch alkoh. Kalilauge in *α-Methoxystyrol,* Kp. 196—197° (korr.), D^0. 1,0178, durch Silbernitrat, Silberacetat u. langsam auch durch Silberoxyd in Phenylacetaldehyd verwandelt. — *Phenylglykoläthyljodhydrin*, $C_6H_5 \cdot CHOC_2H_5 \cdot CH_2J$, Kp_{16}. 142—144°, D^0. 1,530, geht unter dem Einfluß von alkoh. Kalilauge in *α-Äthoxystyrol*, Kp. 209—210° (korr.), D^0. 0,991, über. — *Phenylglykolamyljodhydrin,* $C_6H_5 \cdot CHOC_5H_{11} \cdot CH_2J$, Kp_{15}. 170—175°, wird durch alkoh. Kalilauge in *α-Amyloxystyrol*, Kp. 255—259°, D^0. 0,943, durch Silbernitrat in Phenylacetaldehyd verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 811—13. [11/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

H. Rupe u. I. Splittgerber, *Zur Kenntnis der beiden Aminocampholsäuren.* Bei der elektrolytischen Reduktion des Camphersäureimids haben TAFEL u. ECKSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3274; C. **1901**. II. 1161) ein mit Hilfe der Pikrate trennbares Gemisch von α- (I.) u. *β-Camphidon* (II.) erhalten; andererseits erwähnen ODDO und LEONARDI (Gaz. chim. ital. **26**. 409; C. **1906**. II. 354), daß bei der Reduktion der α-Camphernitrilsäure (III.) das Chlorhydrat einer (von ihnen irrtümlicherweise als β- statt α- bezeichneten) Aminocampholsäure (IV.) gewonnen wird, die beim Erhitzen über den F. in eine Anhydroverb. übergeht. Letztere ist von den Vff. nunmehr als identisch mit α-Camphidon erkannt worden; gleichzeitig konnte nachgewiesen werden, daß auf analogem Wege aus der (bis dahin noch unbekannten) β-Aminocampholsäure (VI.) das β-Camphidon darstellbar ist. — Durch Kochen der Nitrosocamphidone mit Alkalien sind dann TAFEL u. BUBLITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3806; C. **1906**. I. 36) zu *Lactonen der zugehörigen Oxysäuren*, den sogen. *Campholiden* (VII. u. VIII.) gelangt. Als die Vff. das Chlorhydrat ihr β-Aminosäure mit salpetriger S. behandelten, ergab sich eine unbeständige Oxycampholsäure, deren Lacton mit dem β-Campholid identisch sein sollte, in den Eigenschaften von diesem jedoch abwich. Wahrscheinlich haben TAFEL u. BUBLITZ, der bereits von ihnen selbst gemachten Annahme entsprechend, ein Gemisch isomerer oder polymerer Substanzen in den Händen gehabt, während die von den Vff. in der Kälte dargestellte, bisher aber nur in kleiner Menge gewonnene Substanz wohl rein sein dürfte.

Bei der *Darst. des Isonitrosocamphers* wendet man am besten Äthylnitrit an; die Ausbeute ist dann um 15% höher, das Arbeiten rascher und angenehmer als

bei Benutzung des bisher gebräuchlichen Amylnitrits. — Beim Kochen des Isonitrosocamphers mit Essigsäureanhydrid soll man nach TIEMANN, LEMME u. KERSCHBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2953; C. 1900. II. 1177) eine quantitative Ausbeute an *α-Camphernitrilsäure* (III.) erzielen; die Vff. erreichten jedoch höchstens



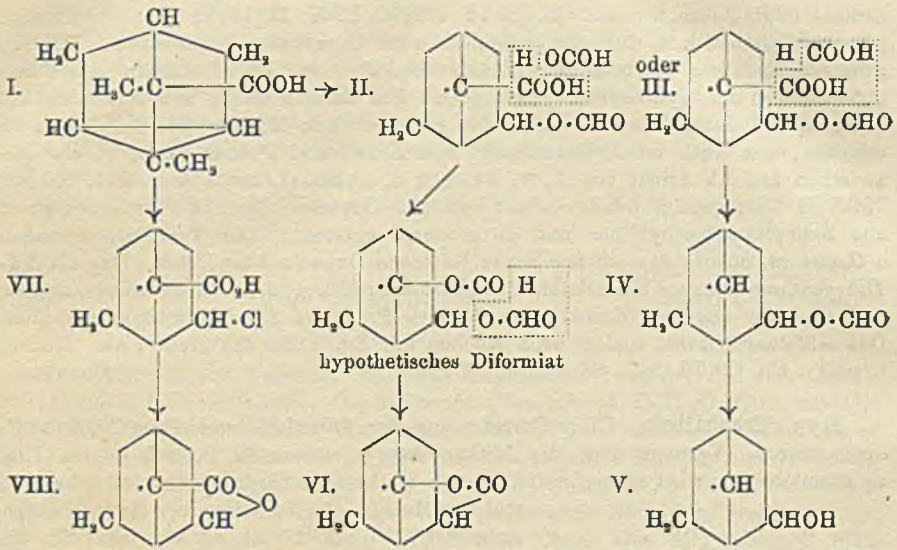
30 % und zogen deshalb das Verf. von ODDO u. LEONARDI vor, das sie wie folgt modifizierten: Zu mit etwas Lg. versetztem PCl_5 gibt man unter Schütteln u. Abkühlen langsam die gleiche Menge Isonitrosoverb. hinzu und vermischt nach beendigter HCl-Entw. vorsichtig mit W. Der in fast theoretischer Menge ausfallende Nd. ist nach dem Lösen in Soda u. Wiederausfällen mit HCl rein. — Die Reduktion zur *α-Aminocampholsäure* (IV.) mit Na + A. verläuft wenig glatt; nur ein Teil des Prod. ist in HCl l. und muß behufs Befreiung von hartnäckig anhaftendem Harz noch durch Kochen mit CuO in das Cu-Salz verwandelt u. dann mittels H_2S regeneriert werden, wobei das ausfallende CuS auch die Verunreinigungen mit niederreißt. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}O_2N \cdot HCl$. Krystallinisches Pulver aus A. + Ä. oder Lg.; F. 247—248°; ll. in W., A.; unl. in Ä., Lg., Bzl. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{19}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rotgelbe Blättchen aus W. — Die Aminosäure hat stärker basischen als sauren Charakter: sie ist in HCl ll., in Alkalien erst nach längerem Kochen l.; versetzt man ihre salzsaure Lsg. mit Disulfit, so fällt — im Gegensatz zur *β*-S. — nichts aus. — Bei längerem Erhitzen des Chlorhydrats auf 260—270° bildet sich ein Sublimat von *α-Camphidon* (I.); prismatische Krystalle aus W.; F. 230—231°. — Pikrat. Gelbe Nädelchen; F. 190—192°; ll. in A., zwl. in W.

Beim Kochen des *Camphersäureimids* mit NaOH soll nach den älteren Angaben ausschließlich die *β-Campheraminsäure* entstehen; Vff. beobachteten jedoch, daß hierbei gleichzeitig immer etwas *α*-S. auftritt, und fällten deshalb die k. Lsg. des Na-Salzes fraktioniert mit HCl. Hierdurch gelingt eine glatte Trennung, da, solange die Fl. noch nicht mineralsauer ist, sich lediglich *β*-Säure ausscheidet. Die aus W. umkrystallisierte S. schm. bei 180—182°; schüttelt man sie in der Kälte mit nur 2 Tln. Acetylchlorid, so erstarrt sie rasch zu dem krystallinischen *Isoimidchlorid* (IX.), das bei allmählichem Eintragen in gekühltes 12 %ig. Ammoniak die *β-Camphernitrilsäure* (V.) liefert. Krystalle aus W.; F. 109—110°. — Die Reduktion zur *β-Aminocampholsäure* (VI.) wird am besten in viel A. mit Na vorgenommen und ergibt dann 40—50 % des Ausgangsmaterials an Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}O_2N \cdot HCl$. Krystallinisches Pulver aus sehr verd. HCl; F. 215—222°; ll. in W., A.; unl. in Ä., Lg., Bzl.; ll. in SS., schwerer in Alkalien, so daß auch bei dieser Aminosäure der basische Charakter überwiegt. — Durch Erhitzen des Chlorhydrats über den F. oder Versetzen der wss. Lsg. mit $NaHSO_3$ erhält man, infolge Wasserabspaltung aus der primär entstehenden freien Aminosäure, direkt *β-Camphidon* (II.); hexagonale Säulen aus W.; F. 227—228°; wl. in k. W., ll. in h. W., Aceton, Lg., k. A.,

Bzl., Chlf. — *Harnstoff der β-Aminocampholsäure*, $HOOC \cdot C_8H_{14} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus der Aminosäure und K-Cyanat in sehr verd. HCl; prismatische Krystalle aus W.; F. 203—204°; ll. in A., Aceton; zwl. in W.; unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. Geht bei längerem Erhitzen über den F. glatt in β-Camphidon über. — Erwärmt man bei der Einw. von salpetriger S. auf die Aminosäure, so gewinnt man beim Dest. viel Camphersäureanhydrid; schüttelt man dagegen in der Kälte bis zu beendigter N-Entw., so erhält man ein dickes Öl, das sich beim Kochen mit Barytwasser in das Ba-Salz der *β-Oxycampholsäure*, $(OH \cdot CH_2 \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot O)_2Ba$, verwandelt, eine gelbe, lackartige, in W. sll. M., die sich zu einem krystallinischen Pulver zerreiben läßt. — Beim Zerlegen des Salzes mit HCl entsteht *β-Campholid* (VIII.); terpenartig riechendes Öl; Kp_{12}. 121—122°; wl. in W., ll. in A., Ä.; leicht mit Wasserdämpfen flüchtig; wird von Soda auch in der Wärme nur langsam, von w. NaOH dagegen rasch gelöst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4311—18. 9/11. [10/10.] 1907. Basel.)
STELZNER.

F. W. Semmler und K. Bartelt, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Weitere Untersuchungen über die Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$; ein neuer Norcampher und seine Derivate.* Um weiteren Einblick in die Konstitution der *Teresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$ (I.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3101; C. **1907**. II. 699) zu gewinnen, haben Vff. neue Verss. angestellt; da die genannte S. sowie ihre Derivate einem Ringtypus angehören, wie er bisher in der Natur nicht beobachtet worden ist, so reagieren sie auch in durchaus ungewöhnlicher Weise.

Wenn verd. H_2SO_4 auf die tricyclische gesättigte Teresantalsäure einwirkt, so entsteht das, wie später nachgewiesen werden wird, bicyclische ungesättigte α-Santen, es muß daher bei diesem Übergange Ringsprengung und wohl auch Umlagerung stattfinden; es gelingt aber nicht, den als Zwischenprod. auftretenden Ester oder Alkohol zu fassen. Kocht man aber Teresantalsäure (10 g) mit reiner, konz. Ameisensäure (30 ccm) $^3/_4$ Stdn. lang unter Rückfluß, so wird nicht nur CO_2 abgespalten, sondern offenbar auch der Dreiring gesprengt; die bei der Einw. von H_2SO_4 nicht faßbaren Zwischenprodd. lassen sich hier aber nach Entfernung der Ameisensäure mittels W. und Sodalsg. isolieren, und zwar sind es ihrer zwei, das Formiat eines Alkohols $C_9H_{16}O$ und ein Lacton $C_{10}H_{14}O_2$. Aus dem Auftreten dieser beiden, durch einmalige Dest. zu trennenden Verbb. — das Lacton erstarrt nach dem Abdestillieren des Formiats im Destillierkolben — ist zu folgern, daß der Reaktionsverlauf kein einfacher ist. Der erwähnte Ester ist das *Formiat des π-Norborneols*, $C_{10}H_{16}O_2$ (IV.) (die CH_3-Gruppe des Brücken-C-Atoms ist in den Formeln II.—VIII. nur durch einen Punkt angedeutet), Kp_9. 87—94°, D^{20}. 1,0092, n_D = 1,46559, α_D = —10° 15′ (100 mm), das beim Kochen mit alkob. KOH *π-Norborneol*, $C_9H_{16}O$ (V.) (so genannt, weil die OH Gruppe in gleicher Stellung sich befindet wie im Borneol und Isoborneol, und eine der beiden CH_3-Gruppen des dimethylierten C-Atoms im Camphersystem durch H ersetzt erscheint), Krystalle (aus PAe.), F. 68—70°, Kp_9. 87—88°, liefert. Der Alkohol, sowie das durch Kochen mit Acetanhydrid aus ihm entstehende *Acetat des π-Norborneols*, Kp_9. 89—90,5°, D^{20}. 0,987, n_D = 1,45962, sind bisher nur inaktiv erhalten worden. Das π-Norborneol läßt sich durch CrO_3 in Eisessiglsg. zu *π-Norcampher*, $C_9H_{14}O$, Kp_9. 75—76°, D^{20}. 0,966, n_D = 1,46900, oxydieren, der bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, F. etwa 30°. Daß in diesem Mol. neben der CO-Gruppe eine CH_2-Gruppe vorhanden ist, ergibt sich aus der B. einer *Oxymethylenverb.* $C_{10}H_{14}O_2$, Kp_9. 110—113°, D^{20}. 1,066, n_D = 1,50045, mittels Isoamylformiat, die in Alkali l. ist und sich mit $FeCl_3$-Lsg. intensiv blauviolett färbt. Durch Na und A. wird das Keton zu einem Alkohol $C_9H_{16}O$, F. 91—92°, Kp_9. 88°, reduziert, der wahrscheinlich stereoisomer zum π-Norborneol ist und vorläufig als *π-Norisoborneol* bezeichnet werden soll.



Das neben dem Formiat auftretende *Lacton* $C_{10}H_{14}O_2$ (VI.), F. 190°, entsteht in etwa gleicher Menge wie jenes; das unter Ringsprengung und Anlagerung von Ameisensäure primär gebildete Reaktionsprod., eine Formiatcarbonsäure II. oder III., zerfällt also in zweifacher Weise. Durch Reduktion mittels Na und A. geht das Lacton in einen *Glykol* $C_{10}H_{18}O_2$, F. 254°, über, der beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 ein mit Wasserdampf flüchtiges Prod., F. 148°, wahrscheinlich ein *Oxyd* $C_{10}H_{16}O$, liefert. Als Nebenprod. entsteht bei der Reduktion die zugehörige *Oxysäure* $C_{10}H_{16}O_3$, F. 196°, die auch durch Aufspaltung des Lactons mittels verd. alkoh. KOH zu erhalten ist; *Methylester* $C_{11}H_{18}O_3$, Kp_9. 125°, D^{20}. 1,098, n_D = 1,48616.

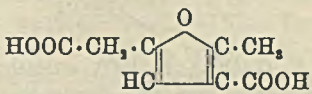
Wie schon MÜLLER gefunden hat (Arch. der Pharm. **238**. 376; C. **1900**. II. 480), wird Hydrochlorteresantalsäure (VII.) durch verd. NaOH in ein *Lacton* $C_{10}H_{14}O_2$, F. 103°, übergeführt; dieses liefert bei der Reduktion ebenfalls einen, jedoch nicht erstarrenden *Glykol* $C_{10}H_{18}O_2$, Kp_{10}. 160—163°, und daneben eine *Oxysäure* $C_{10}H_{16}O_3$, F. 159°; *Methylester* Kp_9. 120—123°, D^{20}. 1,089, n_D = 1,48228. In welchem Verhältnis die beiden Lactone zueinander stehen, bleibt noch festzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4465—72. 9/11. [30/10.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)
HELLE.

H. John Henderson, *Das optische Drehungsvermögen von Rosmarinöl.* Allgemein wird angegeben, daß *Rosmarinöl* rechtsdrehend ist, allerdings sind die Anforderungen, die bezüglich des Drehungsvermögens gestellt werden, ziemlich verschieden; desgleichen wird meist verlangt, daß der bei der fraktionierten Dest. erhaltene Vorlauf (10 % des ursprünglichen Öles) ebenfalls rechtsdrehend ist. Vf. hat nun die Beobachtung gemacht, daß in England (Hitchin) aus frischem Kraute (alsbald nach dem Schneiden) zu verschiedenen Zeiten des Jahres gewonnenes Rosmarinöl sowohl rechts- als auch linksdrehend sein kann; so zeigte ein Muster des Öles eine Rechtsdrehung $\alpha_{D_{19}}$ = +5° 4′ (200 mm-Rohr), während drei andere aus den letzten Jahren (1905—07) stammende Muster sich als linksdrehend, α_D = —0° 24′ bis —2° 48′ (100 mm-Rohr), erwiesen. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 599. 9/11. 1907.)
HELLE.

Hans von Liebig, *2,4(3,5)-Dioxytritansäurelacton und (m)-Oxytritansäure-*

lacton. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 275; C. **1907**. II. 1519.) Bei der Vereinigung von Benzil mit Resorcin entstehen zwei Dioxytritansäurelactone. Dem in größerer Ausbeute entstehenden Lacton vom F. 168° hat Vf. früher m-Stellung (3,5-Stellung) der Hydroxyle zugeschrieben. Ein Beweis dafür ließ sich nicht erbringen. Vf. hatte daher versucht, das entsprechende Monoxytritansäurelacton zu erhalten, was auch durch Vereinigung von Benzil und Phenol gelang (l. c.). Inzwischen hat die Arbeit von A. v. BAEYER u. DIEHL (LIEBIGS Ann. **354**. 167; C. **1907**. II. 984) gezeigt, daß ein mit dem „m"-Oxytritan des Vfs. identisches Prod. aus Salicylsäuremethyläther und Brombenzol entsteht. Die Verb. ist demnach *o-Oxytritan*, ebenso das entsprechende Lacton *o-Oxytritansäurelacton.* Das als *3,5-Dioxytritansäurelacton* bezeichnete Lacton ist entsprechend *2,4-Dioxytritansäurelacton*, und das mit letzterer Konstitution belegte Prod. ist *2,6-Dioxytritansäurelacton.* Das *o-Methoxytritanol* spaltet beim Kochen mit Eg. u. HJ das Methyl ab. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 367—68. 12/10. 1907.) POSNER.

Hyp. Trephiliew, *Über Bromderivate der Dimethyl- und Trimethylfurandicarbonsäuren.* Versucht man, die *Methronsäure* (s. nebensteh. Formel) in wss. Lsg. zu bromieren, so wird sie tiefgreifend zers.; bleiben die trocknen Krystalle dagegen mehrere Monate lang der Einw. von Bromdämpfen ausgesetzt, so erhält man als krystallin. M. die *Tetrabrommethronsäure*, $C_8H_4O_5Br_4$. — Analog wurden dann auch der *Methyl-* u. *Äthylester der tetrabromierten S.* dargestellt. — Die Stellung der Halogenatome ist noch nicht bekannt. Bei längerem Kochen der S. mit W. und PbO wurde Bernsteinsäure, beim Oxydieren mit HNO_3 Oxalsäure beobachtet. — Durch *Kondensieren von Maleinsäure mit Acetessigester* in Ggw. von Essigsäureanhydrid erhielt Vf. eine krystallin. *Verb.* $C_{11}H_{14}O_5$ vom F. 137°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4388—89. 9/11. [10/7.] 1907. Charkow. Lab. von Prof. USSIPOW.) STELZNER.

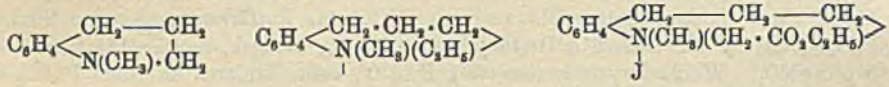


E. Wedekind und **O. Wedekind**, *Über die Aktivierung einer cyclischen asymmetrischen Ammoniumbase.* (*XXX. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom;* Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1646; C. **1907**. 1739.) Während das zweisäurige Äthylendikairolinium bereits von WEDEKIND u. JOHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1838; C. **1905**. II. 27) aktiviert werden konnte, ist das Problem, solche einwertigen asymm. Ammoniumsalze, bei denen 2 Valenzen des Stickstoffs in der Ringebene liegen, zu spalten, erst jetzt gleichzeitig von BUCKNEY (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 177; C. **1907**. II. 820) und den Vff. gelöst worden. — Das Fehlschlagen zahlreicher älterer Verss. hängt damit zusammen, daß die *Tendenz zur Selbstracemisation* bei den cyclischen, asymm. Ammoniumsalzen besonders groß ist und auch in Medien wie Methylalkohol hervortritt, während bisher nur $CHCl_3$ u. $CHBr_3$ als racemisierende Mittel bekannt waren; dementsprechend hängt das Gelingen der Spaltung durch fraktionierte Krystallisation hier oft von ganz unberechenbaren Zufällen ab. — *Kairolin* (I.) und *Allyljodid* vereinigen sich unter so starker Wärmeentw., daß man das Gemisch mit dem gleichen Vol. Ä. + Aceton verdünnen muß; erwärmt man das erhaltene inaktive *Methylallyltetrahydrochinoliniumjodid* in Essigester + Aceton 2 Stdn. mit *d*-bromcamphersulfosaurem Ag, so gewinnt man das *d-Bromcamphersulfonat*, $C_{23}H_{33}O_4NBrS$, in prismatischen Kryställchen vom Zers.-Punkt 155°. — Für die Spaltung mußten in diesem Fall Gemische von Solvenzien (vgl. die Tabellen des Originals) angewendet werden, wobei Vff. schließlich zwei krystallin. Prodd. erzielten, von welchen das schwerer l. sich bei 160°, das leichter l. schon bei 141° zers. Die $[M]_D$ waren +194,7°, bezw. +380,7° woraus sich, nach Abzug von +275° als Molekulardrehung für das d-Bromcampher-

sulfosäureion, die $[M]_D$ von —80,3°, bezw. +105,7° für das aktive Kation (II.) ergeben. Die Differenz in diesen Zahlen zeigt, daß das Salz der *l*-Base noch etwas *d*-Verb. enthielt. Aus der wss. Lsg. des schwerer l. *d*-Bromcamphersulfonats wurde mit KJ das zugehörige *Jodid* gefällt; dasselbe wies — unmittelbar vor der Messung im Polarisationsrohr unter Ausschluß von Licht gel. — in Methylalkohol ein $[M]_D$ von —64,98° auf; spätestens nach 1—1½ Stunde waren die Lsgg. schon wieder völlig inaktiv.

Methylbenzyltetrahydrochinoliniumbromid bildet sich bei 2-tägiger Einwirkung

I. II. III.



von Benzylbromid auf Kairolin; hellgraue Kryställchen aus A., die sich bereits beim Umlösen teilweise zers. — Das *d-Bromcamphersulfonat*, $C_{27}H_{34}O_4NBrS$, scheidet sich aus A. in dicken Prismen vom Zers.-Punkt 180° ab; sämtliche Verss., es zu spalten, mißlangen. — Ebenfalls negativ war das Ergebnis bei dem aus *N-Methyltetrahydrochinoliniumessigsäureäthylesterjodid* (III.) in Aceton + Essigester dargestellten *d-Camphersulfonat*, $C_{24}H_{35}O_6NS$; hygroskopische Nädelchen aus Essigester, die sich unscharf gegen 95° zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4450—56. 9/11. [Oktober.] 1907. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

E. Comanducci, *Einwirkung des Grignardschen Reaktivs auf das Cinchotoxin.* Im Anschluß an die Unterss. von RABE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2013; C. **1907**. II. 74), sowie von W. KOENIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2873; C. **1907**. II. 470) hat Vf. auf *Cinchotoxin Äthylmagnesiumjodid* einwirken lassen. Dabei entsteht ein amorphes, hellgelbes *Prod.*, unl. in wasserfreiem Ä., langsam an der Luft zerfließend und mit verd. H_2SO_4 sich rasch zers. unter Abspaltung von Mg und J, wobei jedoch das Jod nicht vollständig entfernt werden kann. In dieser Additionsverb. ist nicht mehr eine Ketogruppe anzunehmen, da sie kein Hydrazon mehr liefert wie Chinotoxin, und auch keine Vinylgruppe mehr, da mit $KMnO_4$ in k., verd. H_2SO_4 weder Ameisensäure gebildet, noch auch mit HBr in konz., wss. Lsg. ein Additionsprod. erzielt wird. Das Äthylmagnesiumjodid reagiert wohl auf das Cinchotoxin in der folgenden Weise:

$$C_{16}H_{18}\left\{\begin{array}{l} :N \\ :NH \\ :CO \\ \cdot CH:CH_2 \end{array}\right. \longrightarrow C_{16}H_{18}\left\{\begin{array}{l} :N(C_2H_5MgJ) \\ :NH(C_2H_5MgJ) \\ :CO(C_2H_5MgJ) \\ \cdot CH:CH_2(C_2H_5MgJ) \end{array}\right.$$

Cinchotoxin.

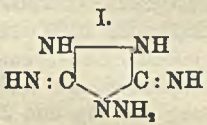
Bei Behandlung mit verd. H_2SO_4, w. W. und Fällen mit NH_3 entsteht wohl die Verb. der Formel I. oder II., doch bedarf die Konstitution des Additionsprod.

$$\text{I.}\quad C_{16}H_{18}\left\{\begin{array}{l} :N \\ :NH \\ :C<\begin{smallmatrix}OH\\C_2H_5\end{smallmatrix} \\ \cdot CH_2CH_2C_2H_5 \end{array}\right. \qquad \text{II.}\quad C_{16}H_{18}\left\{\begin{array}{l} :N \\ :NH \\ :C<\begin{smallmatrix}OH\\C_2H_5\end{smallmatrix} \\ \cdot CH(CH_3)C_2H_5 \end{array}\right.$$

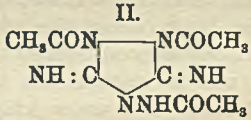
noch der Aufklärung. (Boll. Chim. Farm. **46**. 753—56. Oktober. [August.] 1907 Neapel. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Guido Pellizzari und Angelo Repetto, *Einwirkung von Bromcyan auf das Hydrazin. N-Aminoguanazol (Guanazin).* (Forts. von Gaz. chim. ital. **37.** I. 434. 611; C. **1907.** II. 585. 801.) *N-Aminoguanazol*, $C_2H_6N_5$ (Formel I.). B. 10 g des entsprechenden Bromhydrats, das als *Guanazinbromhydrat* bisher beschrieben worden ist, wurden, in wenig W. gel., mit aus 70 g Bleiacetat durch KOH bereitetem Bleihydrat mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt. Fast weiße Krystalle (aus A.), F. 257° unter Zers., ll. in w., zl. in k. W., wl. in A., fast unl. in A. u. Lg. Reagiert stark alkal. gegen Lackmus, reduziert in der Wärme ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. und FEHLINGsche Lsg. Gibt mit kleinen Mengen $CuSO_4$ einen amorphen grünen, im Überschuß l., aber auf Zusatz von KOH wieder ausfallenden Nd., mit $AgNO_3$ und $HgCl_2$ einen weißen, käsigen Nd. und mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung. Salze: Nitrat, $C_2H_6N_5,HNO_3$. B. Aus 5 g Bromhydrat, in wenig W. gel., durch eine Lsg. von 5 g $AgNO_3$. Weiße Krystalle (aus W.), F. 210°, beim Erhitzen auf dem Pt-Blech verbrennend. $(C_2H_6N_5)_2H_2SO_4,H_2O$. B. Aus dem Bromhydrat durch Ag_2SO_4 oder besser beim Eindampfen von 5 g Bromhydrat in wenig W. mit 52 ccm n. H_2SO_4. Weiße Krystalle (aus W.), F. 275°, ll. in W. *Acetat*, $C_2H_6N_5 \cdot C_2H_4O_2,1^1/_2H_2O$. B. Beim Sättigen der Base mit S. oder beim Erhitzen von 10 g Bromhydrat in wss. Lsg. mit 10 g Bleiacetet, Erwärmen des Filtrats mit frisch gefälltem Bleihydrat, Fällen mit H_2S und Einengen. Farblose, nadelförmige Krystalle, F. 175°, bei 100 bis 110° neben Wasser bereits Essigsäure abspaltend. — *Triacetylaminoguanazol*, $C_8H_{12}O_3N_6$ (Formel II.). B. Bei etwa $^1/_2$-stünd. Kochen von 1 g Aminoguanazol mit 5 ccm Acetanhydrid am Rückflußkühler. Weiße Nädelchen (aus A.), F. 240°. Bei mehrstünd. Kochen ließ sich neben der Triacetylverb. noch ein *Körper*, F. 262°, unl. in A., isolieren. — *Dibenzalaminoguanazol*, $C_{16}H_{14}N_6$ (Formel III.). B. Beim

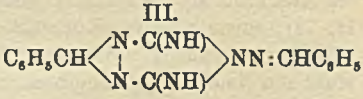
I.



II.



III.



Kochen von 1 g Guanazol, 2 ccm Benzaldehyd, 20 ccm A. und 4 Tropfen Piperidin am Rückflußkühler. Gelbe Krystalle, F. 196°, unl. in W., swl. in Ä., wl. in Bzl., ll. in A. Chlorhydrat, $C_2H_2N_5(C_7H_6)_2,HCl$, hellgelbe Krystalle. — *Bromhydrat des Aminocarbaminoguanazols*, $\begin{matrix} NH \cdot C(:NH) \\ | \\ NH \cdot C(:NH) \end{matrix} > NNHCONH_2$. B. Aus 2 g Aminoguanazolbromhydrat in 10 ccm W. durch 1 g Kaliumcyanat auf allmählichen Zusatz von konz. HBr. Weißes Krystallpulver, F. 221°, ll. in w. W., in dieser Lsg. sich schon bei 100° zersetzend.

Aus ihren Unterss. folgern Vff., daß die angenommene Formel eines N-Aminoguanazols statt der früheren Guanazinformel (vgl. Gaz. chim. ital. **35.** I. 291; C. **1905.** II. 122) berechtigt ist. Dafür spricht auch ferner die stark alkal. Rk. der Verb. und ihre leichte Oxydierbarkeit, die B. einer Triacetylverb. statt einer nach der Guanazinformel zu erwartenden Tetraacetylverb. und auch die B. der Verb. selbst ist mit einer pentagonalen Formel zu mindestens ebenso gut zu erklären wie mit einer hexagonalen. (Gaz. chim. ital. **37.** II. 317—26. 21/10. [25/7.] 1907. Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

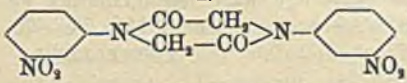
E. Deutsch, *Über Dinitro- und Diaminodiphenyl-α,γ-diacipiperazine.* In ähnlicher Weise wie aus o- und p-Nitroanilin läßt sich aus m-Nitroanilin mit Chloressigsäure das *m-Nitrophenylglycin* und seine Ester darstellen. Das m-Nitrophenylglycin gibt beim Erhitzen über den F. *Di-m-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin* (I.). Andere Methoden, das Piperazin darzustellen, versagten. Durch Reduktion des

Di-m-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazins wurde glatt das entsprechende Diamin erhalten, welches, diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, einen orangeroten Farbstoff liefert. Zu ähnlichen Resultaten kommt man vom p-Nitroanilin aus. Die Herst. des *Di-p nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin* gelang zwar nicht durch Schmelzen des p-Nitrophenylglycins, wohl aber durch Schmelzen von Chloracet-p-nitranilid. Auch hier wurde in gleicher Weise das entsprechende Diamin und aus ihm ein Farbstoff dargestellt.

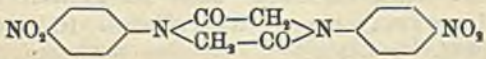
m-Nitrophenylglycin, $C_8H_8O_4N_2 = (NO_2)^3C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Zu einer sd. Lsg. von 50 g m-Nitroanilin mit 20 g kryst. Natriumacetat und etwas Soda werden allmählich 50 g Chloressigsäure in k., konz., wss. Lsg. zugesetzt. Gelbe, rhombische Prismen aus W. F. 156°. Hat nur saure Eigenschaften; ll. in A. u. Ä. — *m-Nitrophenylglycinäthylester*, $(NO_2)^3C_6H_4NHCH_2 \cdot COOC_2H_5$. Aus 20 g Chloressigester u. 20 g m-Nitroanilin bei zweitägigem Kochen mit wenig A. Pleochroitische Krystalle aus A. F. 84°. — *Chloracet-m-nitranilid*, $(NO_2)^3C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus 30 g m-Nitroanilin in absol. Ä. oder Bzl. u. 5 g Chloracetylchlorid in Ä. unter Kühlung. Schwach gelbliche, prismatische Krystalle aus W. mit 5% A. F. 116°. — *Di-m-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin*, $C_{16}H_{12}O_6N_4$ (I.). 20 g m-Nitrophenylglycin werden ca. 5 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Gelbes Pulver aus 80%iger Essigsäure, F. 157°, sintert bei 143°; l. in Ä. und A., unl. in PAe. Liefert mit alkoh. KOH Nitrophenylglycin zurück. Entsteht auch aus Chloracet-m-nitranilid bei 170°, aber unter starker Verkohlung. — *Di-m-aminodiphenyl-$\alpha\,\gamma$-diacipiperazin* (Konst. analog I.). Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}O_2N_4Cl_2$, entsteht aus 10 g Di-m-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin mit 50 g konz. Salzsäure und 15 g Zinnspänen. Rhombische Kryställchen beim Eindampfen der entzinnten Lsg. Das freie Diamin ist zuerst farblos, färbt sich aber schnell dunkel.

Chloracet-p-nitranilid, $C_8H_7O_3N_2Cl = (NO_2)^4C_6H_4 \cdot NHCO \cdot CH_2Cl$. Aus 30 g p-Nitroanilin in Bzl. oder Ä. mit 5 g Chloracetylchlorid in Bzl. unter Kühlung. Fast weiße, rechteckige Plättchen aus A. F. 152°. Sintert bei 124°. — *Di-p-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin*, $C_{16}H_{12}O_6N_4$ (II.). Aus 30 g Chloracet-p-nitranilid bei

I.



II.



3—4-stdg. Erhitzen auf 170°. Gelbes Pulver aus 80%iger Essigsäure. F. 147°; swl. in Ä., wl. in A., ll. in Eg. Gibt beim Kochen mit alkoh. KOH p-Nitrophenylglycin. — *Di-p-aminodiphenyl-α,γ-diacipiperazin* (Konst. analog II.). Aus 10 g Di-p-nitrodiphenyl-α,γ-diacipiperazin in 50 g konz. Salzsäure mit 15 g Zinnspänen entsteht das Chlorhydrat. Farblose, rundliche Krystalle. Mit Kalilauge entsteht daraus das freie Diamin, das sich schnell dunkel färbt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 350—63. 12/10. 1907. Wien. Lab. f. chem. Technologie. Techn. Hochschule.)

POSNER.

E. Grafe, *Die Wärmetönung bei der fermentativen Spaltung der Eiweißkörper und des Leims.* Nach den bisher in der Literatur vorliegenden Tatsachen würde man bei der Spaltung der Eiweißkörper eine ganz geringe Wärmetönung zu erwarten haben (VAN'T HOFF, Vorträge **1902**. 58; E. FISCHER und F. WREDE, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 687; C. **1904**. I. 1548). Vf. hat diese Frage durch Verss. unter Benutzung des RUBNERschen Calorimeters aufgenommen. Nach denselben kann man die Wärmetönung bei der fermentativen Eiweiß- u. Leimspaltung als gleich 0 ansehen. Man kann wohl annehmen, daß auch beim Aufbau der Eiweißkörper im Organismus keine irgendwie nennenswerte Wärmetönung auftritt. Ferner geht hervor, daß der Organismus durch die Ver-

dauung der Eiweißkörper keinen Zuwachs der Energie gewinnt. (Arch. f. Hyg. **62.** 216—28. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Thomas B. Osborne und **S. H. Clapp**, *Hydrolyse des Glycinins aus der Sojabohne.* Hydrolyse von *Glycinin* aus der Sojabohne mittels HCl (D. 1,19) ergab auf 100 g trockene, aschefreie Substanz: Glykokoll 0,97 g, Alanin nicht isoliert, Valin 0,68 g, Leucin 8,45 g, Prolin 3,78 g, Phenylalanin 3,86 g, Asparaginsäure 3,89 g, Glutaminsäure 19,46 g, Serin nicht isoliert, Tyrosin 1,86 g, Arginin 5,12 g, Histidin 1,39 g, Lysin 2,71 g, NH_3 2,56 g, Tryptophan vorhanden. (Amer. Journ. Physiol. **19.** 468—74. 2/9. 1907. Lab. of the Connecticut Agric. Exper. Station.) RONA.

Thomas B. Osborne und **S. H. Clapp**, *Hydrolyse des krystallisierten Globulins aus Kürbissamen (Cucurbita maxima).* Hydrolyse des krystallisierten Globulins aus Kürbissamen mittels HCl (D. 1,19) ergab an Spaltprodd., auf 100 g trockene und aschefreie Substanz berechnet: Glykokoll 0,57 g, Alanin 1,92 g, Valin 0,26 g, Leucin 7,32 g, Prolin 2,82 g, Phenylalanin 3,32 g, Asparaginsäure 3,30 g, Glutaminsäure 12,35 g, Serin nicht isoliert, Tyrosin 3,07 g, Cystin 0,23 g, Histidin 2,63 g, Arginin 14,44 g, Lysin 1,99 g, NH_3 1,55 g, Tryptophan vorhanden. (Vgl. ABDERHALDEN und BERGHAUSEN, Ztschr. f. physiol. Ch. **49.** 15; C. **1906.** II. 1440.) (Amer. Journ. Physiol. **19.** 475—81. 2/9. 1907. Lab. of the Connecticut Agric. Exper. Station.) RONA.

Physiologische Chemie.

A. Guilliermond, *Bemerkungen über die Struktur des Aleuronkornes der Gramineen.* Die Aleuronkörner der Gramineen gleichen in ihren charakteristischen Eigentümlichkeiten denen der Lupine und unterscheiden sich von letzteren nur durch ihren geringeren Reichtum an Protein, welches die Globoide nur in dünner Schicht überzieht, durch die geringere Anzahl und den größeren Umfang ihrer Globoide und durch die Unlöslichkeit des Proteins in Kalilauge nach der Fixierung an LADOWSKYs Reagens oder Alkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145.** 768—70. [4/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

H. Guilleminot, *Vergleich der Wirkungen der X- und Radiumstrahlen auf die Pflanzenzelle. Wert der Einheit M in der Pflanzenphysiologie.* Der Einheitswert *M* ergibt sich aus dem Vergleich zwischen der durch die X-Strahlen auf Bariumplatincyanür erzeugten Fluorescenz und der durch ein geeichtes Radiumpräparat bei bestimmter Entfernung vom Schirm hervorgerufenen. Die Wrkg. auf Pflanzenzellen besteht bei genügend hoher Dosierung an Strahlen in einer Wachstumshemmung, die bei 3000 *M* für Radium, bei 15 000 *M* für X-Strahlen deutlich ist. 10 000 *M* für Radium und 20 000 *M* für X-Strahlen wirken tödlich. Geringe Strahlenapplikation scheint beschleunigende Wrkg. zu besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145.** 798—800. [11/11.* 1907].) LÖB.

Raymond H. Pond, *Lösungstension und Toxizität bei Lipolyse.* Vf. stellte ausgedehnte Verss. an, um nachzuweisen, ob die Lipolyse auch durch toxisch wirkende Körper beeinflußt wird im Sinne der MATHEWSschen Beobachtung. Danach ist die toxische Wrkg. von Kationen und Anionen eine umgekehrte Funktion, die durch die Lösungstension bestimmt werden kann. Die toxische Wrkg. irgend eines Salzes ist danach eine umgekehrte Funktion der Zersetzungsspannung dieses Salzes, die wiederum der Summe der Lösungstensionen der Kationen und Anionen entspricht.

Die Verss. wurden derartig gewählt, daß z. B. eine Lipase aus Ricinussamen hergestellt wurde. Dann wurde der *Einfluß verschiedener Salze auf die Verseifung von Ricinusöl durch die Lipase* bestimmt. Vf. folgert aus seinen Verss, daß die Toxizität unter den von ihm gewählten Bedingungen sich nicht umgekehrt ändert mit der Zersetzungstension dieser Salze. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 258—83. 1/7. 1907. New-York. Botan. Garten. Chem. Lab.) BRAHM.

Oscar Teague und **B. H. Buxton**, *Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. IV. Die Ausflockung von Anilinfarben.* Die früher (cf. Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 47; C. **1906**. II. 1858) an unorganisierten und organisierten Suspensionen vorgenommenen Ausflockungsversuche werden mit *Farbstoffen* fortgesetzt, um die Erscheinung der „Vorzonen" (Zonen der Nichtausflockung) aufzuklären. Bei der Ausflockung von Farbstoffen durch Elektrolyte wird in keinem Falle eine wohldefinierte Vorzone beobachtet. Die negativen Farbstoffe werden durch Säuren, die positiven durch Alkalien ausgefällt, ohne daß die Konzentration von wesentlichem Einfluß ist.

Die gegenseitige Ausflockung von Farbstoffen entgegengesetzter Ladung hingegen zeigt fast immer für den im Überschuß vorhandenen Farbstoff eine Vorzone, innerhalb welcher keine Ausflockung stattfindet. Für die gegenseitige Ausflockung von *Azoblau* und *Neutralrot* z. B. besteht eine optimale Ausflockungszone, wenn die Farbstoffe im Verhältnis von 2 : 1 stehen. Es scheint, daß zwei Teile Azoblau einen Teil Neutralrot absorbieren müssen, um den Nd. zu bilden. Ähnlich verhalten sich *Nachtblau* und *Eosin* (Verhältnis 3 : 2) und *Eosin* und *Bismarckblau*. Zusatz von NaCl verursacht eine Erweiterung der Ausflockungszone; die Vorzone wird eingeengt.

Für die kolloidalen Eigenschaften der untersuchten Farbstoffe ergeben Dialysierverss. die folgende Reihenfolge: Wenig kolloidal sind: *Methylenblau, Chrysoidin, Safranin, Eosin, Bismarckbraun, Alizarinrot* und *Neutralrot*. Hochkolloidal sind *Nilblau* und *Anilinblau*. Völlig kolloidal: *Alkaliblau, Kongorot, Azoblau, Nachtblau*. Die von KRAFFT aufgestellte Regel, wonach die Farbstoffe um so stärker kolloidal sind, je höher ihr Mol. Gew. ist, ist nicht streng gültig: offenbar kommt auch die *Konstitution des Farbstoffs* mit in Betracht.

Die Unters. der Diffusion durch Agar-Agar und durch Fließpapier gibt ähnliche Resultate. Es scheint, daß *Agar-Agar* eine negative Ladung trägt; es verhält sich den Farbstoffen gegenüber ähnlich wie die Baumwollfaser. Mit Hilfe des elektrischen Stromes können in einer eigens konstruierten Zelle die Farbstoffe durch Agar-Agar geführt werden, saure Farbstoffe zur Anode, basische zur Kathode zu. Sie wandern dabei langsamer oder schneller, je nachdem sie das *Agar-Agar* färben oder nicht. — Die Verss. mit Agar-Agar zeigen, daß die Farbstoffe auch in der Nichtausflockungszone mehr oder weniger (je nach dem Farbstoff) miteinander verbunden sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 469–88. 24/9. 1907. New-York. Cornell-Univ., Medical College, LOOMIS-Lab., Dep. of Experimental Pathology.) BRILL.

Oscar Teague und **B. H. Buxton**, *Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. V. Das Vorzonenphänomen.* I. Die gegenseitige Ausfällung von Farbstoffen. Die früheren Verss. (cf. vorstehendes Ref.) haben gezeigt, daß bei gegenseitiger Einw. von *Azoblau* und *Neutralrot* ein geringer Überschuß von Azoblau über die optimale Ausflockungskonzentration genügt, um den Nd. zu lösen, was andererseits nur durch einen sehr großen Überschuß von Neutralrot erreicht wird. Weitere Verss. zeigen, daß ganz allgemein folgende Regeln gelten: Wird ein hochkolloidaler Farbstoff durch einen anderen hochkolloidalen Farbstoff ausgeflockt, so ist die Zone der optimalen Ausflockungskonzentration,

(erkennbar dadurch, daß die Fl. nahezu farblos wird), sehr eng. Der geringste Überschuß eines der Farbstoffe löst den Nd. auf. (Beispiele: *Kongorot* + *Nachtblau*, *Anilinblau* + *Nilblau*). Wird ein hochkolloidaler Farbstoff durch einen wenig kolloidalen gefällt, so löst der geringste Überschuß des ersteren den Nd. auf, während eine sehr große Menge des wenig kolloidalen Farbstoffs zur Auflösung erforderlich ist (Beispiele: *Kongorot* + *Methylenblau* etc.). Bei der gegenseitigen Ausflockung zweier schwach kolloidaler Farbstoffe ist die Fällung unvollständig, und es bedarf eines großen Überschusses eines der Farbstoffe, um den Nd. völlig zu lösen (Beispiele: *Eosin* + *Methylenblau*, *Alizarin* + *Chrysoidin*). Dadurch ist bewiesen, daß das Auftreten und die Ausdehnung der Vorzone wesentlich durch den kolloidalen Charakter der zur gegenseitigen Fällung verwendeten Farbstoffe bestimmt ist und unabhängig ist von deren Konstitution. Auch scheint es, daß sich die kolloidaleren Farbstoffe vollständiger verbinden als die weniger kolloidalen.

II. Die Ausflockung von Bazillen durch Farbstoffe liefert ganz analoge Resultate. Das völlig kolloidale *Nachtblau* zeigt mit *Typhus-* und mit *Cholerabazillen* eine deutliche Vorzone und eine enge Agglutinationszone, die ebenso wie bei den Farbstoffen durch Zusatz von NaCl auf Kosten der Vorzone erweitert wird. Diese Beziehungen scheinen demnach allgemein für die gegenseitige Ausflockung von *Kolloiden* zu gelten. Was die Vorzone bei der *Agglutination von Bakterien durch Immunserum* betrifft, so sprechen diese Resultate für die Anschauung von PORGES (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. **40.** 133; C. **1905.** II. 972), der im Gegensatz zur EHRLICHschen Theorie der Proagglutinoide diese Agglutination als eine rein physikalische Erscheinung auffaßt. In der Tat wird diese Vorzone durch Erwärmen des Immunserums oder Zusatz von Säuren vergrößert, beides Maßregeln, welche die kolloidalen Eigenschaften des Ausflockungsmittels erhöhen.

III. Die Ausflockung von Kolloiden durch Elektrolyte ist schwieriger aufzuklären. Für die Ausflockung von Typhusbazillen durch $CuSO_4$ liegt die optimale Konzentrationszone ungefähr bei denselben Werten (50—100 mg $CuSO_4$ pro l), wie nach EVANS (Journ. of Physical Chem. **10.** 290; C. **1906.** II. 394) die optimale Konzentrationszone für die reine Absorption von $CuSO_4$ durch Filtrierpapier. Es scheint also, daß das Auftreten einer Vorzone bei der Ausflockung eines Kolloids durch einen Elektrolyten auf verminderter Absorption durch das Kolloid in konzentrierten Lsgg. des Elektrolyten beruht. (Ztschr. f. physik. Ch. **60.** 489—506. 24/9. 1907. New-York. Cornell-Univ., Medical College, LOOMIS-Lab., Dep. of Experimental Pathology.) BRILL.

Emil Bürgi, *Über Bakterienagglutination durch normale Sera.* Die Bakterien werden normalerweise durch die verschiedenen Tiersera in einer immer gleichbleibenden Stärkereihenfolge agglutiniert, u. diese Reihenfolge gilt im allgemeinen auch für die Ausflockung von Mastix durch die gleichen Sera. Vf. sucht diese Erscheinungen zu erklären. (Arch. f. Hyg. **62.** 239—76. Bern. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

L. v. Liebermann, *Über Hämagglutination und Hämatolyse.* Vf. hat eine Reihe von Unterss. angestellt, um einen Einblick in die chemisch-physikalischen Vorgänge der genannten Erscheinungen zu erhalten. Die Unterss. erstreckten sich 1. auf die *Hämagglutination durch Ricin* und die Umstände, welche sie befördern oder verzögern; 2. auf die Beziehungen zwischen Ricinagglutination u. Hämatolyse, nebst Bemerkungen über Hämatolyse durch destilliertes W.; 3. auf die Wrkg. der SiO_2 auf Blutkörperchen; 4. auf die hämatolytische Wrkg. des Guajacsaponins; 5. auf die Wrkg. von SS. und Alkalien; 6. auf die Änderung der HO-Ionenkonzen-

tration beim Inaktivieren der Sera und deren Einfluß auf die Hämatolyse; 7. auf den Nachweis und die Isolierung des hämatolytischen Immunkörpers und 8. die Natur der hämatolytischen Komplemente u. Immunkörper, sowie den Mechanismus der Hämatolyse durch hämatolytisches Serum. (Arch. f. Hyg. **62**. 277—342. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

R. Lépine und **Boulud**, *Über den Zucker des Blutplasmas.* Nach den Verss. der Vff. weicht der Zuckergehalt des Serums nicht von dem des zirkulierenden Plasmas ab. Aus dem Gehalt an Blutzucker läßt sich kaum ein Schluß auf die den Geweben zugeführten Zuckermengen ziehen. Die Vff. bringen das Blut in einer $HgNO_3$-Lsg. sofort auf die Zentrifuge und nach 3 Minuten das klare Serum in eine gleiche Lsg. und bestimmen in dieser und in dem ursprünglichen Blut den Zucker, sowie durch besonderes Zentrifugieren das Volumen der Blutkörperchen und des Serums. Nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 175; C. **1905**. II. 689) entwickelten Formel $g = \frac{1000\,S - p\,V}{V'}$ (S = Zuckermenge in 1000 g Blut, p in 1000 g Plasma, V = Volumen des Plasmas, V' das der Blutkörperchen), werden die Resultate berechnet. Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1014; C. **1907**. II. 166. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 742—45. [4/11.* 1907].) LÖB.

Hugh Mc Guigan, *Die Oxydation verschiedener Zucker und die oxydierende Kraft einiger Gewebe.* Vf. stellte eingehende Verss. an über die Oxydationsmöglichkeit von Zuckern außerhalb des tierischen Organismus, über die oxydierende Kraft der einzelnen Organe und über Beziehungen, die zwischen der Fähigkeit des tierischen Organismus, die Zucker auszunützen, u. der Oxydationsfähigkeit des Zuckers außerhalb des Organismus bestehen. Die Oxydationsgeschwindigkeit wurde durch Kupferacetatlsgg. bestimmt. Durch Zusatz von Essigsäure zu Kupferacetatlsgg. wurde die Reaktionsgeschwindigkeit herabgemindert. Bei der Best. der Essigsäuremenge, die bei Kupferacetatlsgg. verschiedener Konzentration benötigt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen, konnte Vf. feststellen, daß dieselbe mit der Konzentration der Kupferacetatlsg. wächst. Diese Säuremengen wurden für verschiedene Konzentrationen genau bestimmt. Der Säurezusatz wechselt bei den verschiedenen Zuckern; Lävulose benötigt am meisten, es folgen Galaktose, Glucose, Maltose u. Lactose. Die Oxydation der Zucker erfolgte in vitro verschieden schnell, ziemlich analog der wechselnden Oxydationsfähigkeit im Organismus.

Vf. stellte dann eingehende Verss. an zur *Best. der verschiedenen Oxydationsmöglichkeit einzelner Organe.* Gleiche Mengen getrockneter, pulverförmiger verschiedenartiger tierischer Gewebe verbrauchten wechselnde Säuremengen, um eine Verzögerung der Zers. von H_2O_2-Lsg. herbeizuführen. Am meisten S. verbrauchten Niere, dann folgten Leber, Milz, Pankreas und Muskeln. Die wirksamen Kräfte bei dieser Katalyse sind oxydierend wirkende, +geladene Bestandteile der Gewebe von unbekannter Natur, fernerhin die Sauerstoffionen, das dissoziierte H_2O_2 u. auch die Katalase, die noch die Dissoziation des H_2O_2 vermehrt. Anscheinend enthalten daher Gewebe, die am meisten S. erfordern, Bestandteile, welche die Dissoziation vermehren, oder es erscheint darin die Anhäufung +geladener oxydierend wirkender Bestandteile vermehrt. Ein Organismus kann daher imstande sein, Lävulose oder Galaktose zu verwerten, während Glucose nicht verarbeitet werden kann. Diese Verschiedenheit wird entweder bedingt durch eine Abnahme der Oxydationsmöglichkeit oder durch eine verminderte Oxydationsgeschwindigkeit. Der Oxydationsvorgang in den tierischen Zellen ähnelt dem des Kupferacetats, nur ist an Stelle des Kupfers Protoplasmahydrat oder Oxyd getreten. Die Verss. zeigen, daß die Art u. Weise der Oxydation und die Möglichkeit derselben verschiedene Faktoren sind u.

nicht notwendig bei tierischen Oxydationen Parallelfaktoren zu sein brauchen. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 175—98. 1/7. 1907. Chicago. Univ. Lab. für Biochem. u. Pharmakol.) BRAHM.

A. P. Mathews und **Hugh Mc Guigan**, *Untersuchungen über die oxydierende Kraft von Kupferacetatlösungen.* Vff. versuchten, eine Erklärung der oxydierenden Kraft von *Cupriacetatlsgg.* zu finden, besonders die Eigenschaft, daß durch Zusatz von Essigsäure die oxydierende Kraft geschwächt wird (vergl. vorstehendes Referat). Vff. bestimmten die Konzentration der Cu-Ionen, die Konzentration der H-Ionen u. berechneten die Zersetzungstension von $\overset{++}{Cu}\overset{--}{O}$. Dabei zeigte sich bei einer großen Anzahl von Verss., daß bei Lsgg. von Kupferacetat-Essigsäure von gleicher oxydierender Kraft die Zersetzungstension des dissoziierten Kupferoxyds in den Lsgg. konstant ist. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Zucker durch Kupferacetatlsgg. ist proportional der Konzentration der O-Ionen, der Kupferionen und der Konzentration der dissoziierten Zuckerteilchen in der Lsg. — Wegen der vielen Einzelheiten ist das Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 199—222. 1/7. 1907. Chicago. Univ. Lab. für Biochem. u. Pharmakol.) BRAHM.

Egidio Pollacci, *Über die Natur der alkalisch reagierenden Stoffe des Darmsaftes.* Vf. beobachtete, daß die blaue Farbe eines durch Darmsaft gebläuten Lackmuspapiers allmählich an Intensität verliert. Er schloß daraus, daß der Darmsaft auch ein flüchtiges Alkali enthält. Durch Verss. wurde nun festgestellt, daß beim Erwärmen der zerkleinerten Schleimhäute frischer Schweinsdärme mit W. u. ebenso des Saftes des Dünn- und Dickdarms von Schweinen auf 50° sich Dämpfe entwickelten die mit HCl oder Essigsäure Nebel bildeten u. in NESSLERS Reagens einen schwachen, rötlichgelben Nd. erzeugten. Eine quantitative Best. des *NH_3-Gehalts* ergab in 1000 g *Darmsubstanz* (Dünn- und Dickdarm) 0,0268 g NH_3.

Zum Schluß spricht Vf. die Vermutung aus, daß der Darmsaft alkal. reagierende NH_4-Salze der Fettsäuren enthält, von denen wenigstens eins (vielleicht das Oleat) schon bei sehr gelindem Erwärmen dissoziiert. (Arch. d. Farmac. sperim. **6**. 548 bis 550. Okt. 1907; Boll. Chim. Farm. **46**. 789—91. Nov. 1907. Pavia. Pharm. u. toxikol.-chem. Inst. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Yves Delage u. **P. de Beauchamp**, *Vergleichendes Studium über die Phenole in ihrer Wirkung bei der Parthenogenese.* In Fortsetzung früherer Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 218. 448. 541; C. **1907**. II. 826. 1180. 1704) stellen Vff. den Einfluß verschiedener Phenole in äquivalenten Lsgg. von natürlichem u. künstlichem Meerwasser mit u. ohne Zucker- u. Kochsalzzusatz fest. Resorcin u. Orcin sind ebenso wirksam wie Gallussäure, die hinter dem Tannin weit zurücksteht. Weder die Phenol-, noch die Säurenatur allein sind ausreichend; das Tannin des Handels enthält vielleicht wirksame, den Lösungszustand physikalisch beeinflussende Glucoside. Keinesfalls herrscht zwischen der Wrkg. der Penole u. ihrer Verwandtschaft zum O Proportionalität. Außer den genannten Stoffen wurden noch untersucht: Pikrinsäure, Brenzcatechin, Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol, Oxyhydrochinon, Salicylsäure, Vanillinsäure, Brenzcatechinsäure. Die Ggw. zweier m-ständiger OH-Gruppen scheint für die Wrkg. von Bedeutung zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 735—38. [4/11.* 1907.].) LÖB.

Torald Sollmann, *Perfusionsversuche an ausgeschnittenen Nieren. 7. Lösungen von Elektrolyten.* Vf. stellte im Anschluß an frühere Unterss. (Amer. Journ. Physiol. **13**. 192; C. **1905**. I. 1418) eingehende Unterss. an ausgeschnittenen Nieren an,

wobei äquiosmotische Lsgg. von Elektrolyten zur Anwendung kamen. Vf. glaubt, aus denselben nur geringe Schlüsse über den diuretischen Effekt von Salzen im tierischen Körper ziehen zu dürfen. Erst wenn die Verss. am lebenden Tier ausgeführt werden, verspricht sich Vf. von seinen Verss. einen praktischen Wert. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 233—51. 1/7. 1907. Cleveland, Ohio. Western Reserve Univ. Pharmakol. Lab.) BRAHM.

G. Olivi, *Veränderungen der stickstoffhaltigen Bestandteile der Leber bei ausgeschalteter Nierenfunktion.* Vf. beschreibt eine Reihe von Verss. mit Kaninchen. Das Ergebnis derselben ist folgendes: Bei ausgeschalteter Nierenfunktion äußert sich eine Veränderung des Stoffwechsels darin, daß die durch Phosphorwolframsäure fällbaren N-haltigen (vergl. VON NOORDEN, Handb. d. Pathol. d. Stoffw., 2. Aufl. I. 143) Stoffe der Leber zunehmen, im Gegensatze zu den nicht fällbaren. (Arch. d. Farmac. sperim. **6**. 521—29. Oktober 1907. Siena. Lab. d. allg. Pathol. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

F. Maignon, *Über den allgemeinen Mechanismus der Umwandlung von Glykogen in Glucose durch die Muskeln und die tierischen Gewebe.* Aus seinen Verss. schließt Vf., daß in den Muskeln eine *Amylase* enthalten ist, welche die Verzuckerung des *Glykogens* bewirkt. Dieselbe verläuft im zerhackten Muskel schnell, noch schneller im zerriebenen Muskel:

		In 20 g Muskel:	
		Hund 1 Jahr	Hund 7 Jahre
Frischer Muskel	Glykogen	88 mg	212 mg
	Glucose	14 „	19 „
Zerhackter Muskel, $1^1/_2$ Stunde im Brutschrank	Glykogen	66 „	96 „
	Glucose	39 „	37 „
Zerriebener Muskel, $1^1/_2$ Stunde im Brutschrank	Glykogen	21 „	31 „
	Glucose	56 „	74 „

Die Muskelamylase läßt sich nach verschiedenen Methoden aus Muskeln und Organen extrahieren und ist nicht identisch mit der im Blut enthaltenen Amylase. Durch Kochen wird die Glykogenamylase inaktiv. (C. r. d. l'Acad. des scienes **145**. 730—32. [28/10.* 1907.].) LÖB.

A. J. Carlson, *Die Einwirkung von Cyaniden auf das Herz.* Die Verss. des Vfs. sollten den Nachweis erbringen, ob die Primärwrkg. von *Cyanwasserstoffsalzen auf Protoplasma* einer Hemmung der Respiration entspricht. Es zeigte sich, daß Cyanide eine anfängliche stimulierende Wrkg. auf den Herzmuskel von Limulus ausüben. Bei schwacher Konzentration vermehrten Cyanide die Intensität der Nervenentladungen des Herzganglions, stärkere Lsgg. oder geschwächte Ganglien bedingen eine Schwächung der Intensität. Der Limulusherzmuskel ist weniger empfindlich als das Herzganglion, immerhin zeigt letzteres eine größere Resistenz als beispielsweise das Zentralnervensystem der Säugetiere. Die Primärwrkg. der Cyanide auf das Limulusherz läßt sich nicht auf die Theorie übertragen, daß die einzige und anfängliche Wrkg. dieser Chemikalien auf das Protoplasma eine Verhütung einer Gewebsaspiration oder Oxydation ist. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **17**. 177; C. **1907**. I. 491.) (Amer. Journ. Physiol. **19**. 223—32. 1/7. 1907. Chicago. Univ. Hull Physiol. Lab.) BRAHM.

Thomas M. Wilson, *Die Wirkung von Chininsulfat auf das menschliche Blut.*

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Die Verss. haben unter anderem ergeben, daß *Chininsulfat* in vitro in höheren Konzentrationen einen hemmenden Einfluß auf die Phagocytose ausübt, in Verdünnungen von 1 : 15000 bis 1 : 1000000 hingegen anscheinend einen fördernden. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 445—60. 2/9. 1907. Chicago. Hull Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

L. Pigorini, *Über die Giftigkeit der Silbersalze bei Fischen.* Vf. läßt Lsgg. von kolloidalem Ag, Ag-Fluorid, -Nitrat, -Lactat auf Fische u. andere Wassertiere einwirken. Es ergibt sich, daß die Ag-Salze schon in großer Verdünnung giftig sind, und zwar ist das Fluorid am giftigsten, dann folgt das Nitrat und dann das Lactat. Die letalen Dosen dieser Salze verhalten sich in bezug auf das absol. Gewicht wie 1 : 2 : 5. (Arch. d. Farmacol. sperim. **6**. 530—47. Oktober 1907. Rom. Phys.-chem. Inst. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

H. Guillemard u. Aug. Moog, *Einfluß des Höhenklimas auf den Wasserverlust des Organismus.* Auf der Höhe des Mont Blanc ist die wirkliche Respiration herabgesetzt. Die Zahl der Einatmungen steigt, während das Volumen der Ausatmungen abnimmt. Die in der Zeiteinheit ausgeatmete Wassermenge ist von der Höhe unabhängig. Da die atmosphärische Feuchtigkeit stark abnimmt, ist im Höhenklima der Wasserverlust durch die Lungen sehr vermehrt, während der Verlust durch die Haut in Zus. mit der Temperaturerniedrigung geringer wird. Da gewöhnlich der letztere den durch die Lungen um das 3—4-fache übersteigt, so findet im Höhenklima eine Wasserretention statt, womit die beobachteten Gewichts- und Blutzunahmen im Einklang stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 823 bis 825. [11/11.* 1907.].) LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Schulz, *Ein Apparat zur graphischen Darstellung von Gärungsvorgängen.* Der App., dessen Einzelheiten sich der auszugsweisen Wiedergabe entziehen, beruht darauf, daß das Volumen der CO_2 immer nur ein ganz bestimmtes werden kann. Dann entweicht die CO_2 aus dem App. bis zu Atmosphärendruck. Der Zeitpunkt, wann die Kohlensäure jedesmal das bestimmte Volumen erreicht hat, wird durch eine Schreibvorrichtung selbsttätig markiert. Das Quecksilber des mit dem Gärkolben verbundenen Manometers schließt bei einem bestimmten Druck den Strom. Hierdurch wird ein Elektromagnet erregt, der die Lüftung des Gärkolbens besorgt. Gleichzeitig wird ein Ventil am Manometer geöffnet, ein Moment, der mittels einer am Schreiber befindlichen Stahlnadel auf sich abrollendem Millimeterpapier durch ein Loch bezeichnet wird. Vf. führt zur Demonstration der Leistungsfähigkeit seines App. zwei Verss. an, auf die er nach weiteren Unterss. zurückkommen will. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **120**. 51—65. 23/10. 1907. Greifswald. Pharmak. Inst. d. Univ.) LÖB.

W. Henneberg, *Zum Verhalten der Kulturheferassen in zusammengesetzten Nährlösungen.* Es werden 7 *Heferassen*, Brennerei- und Brauereihefen, ober- und untergärige, auf ihr Verhalten in künstlichen Nährlsgg., welche als Stickstoffquellen Ammoniumsalze, Asparagin oder Pepton u. außerdem noch die mannigfachsten Salzzusätze in wechselnden Mengen enthalten, untersucht. Die Resultate sind in umfangreichen Tabellen niedergelegt, aus welchen hier folgendes herausgegriffen sei: Bei saurer Rk. der Nährlösung sterben die Zellen schneller ab als bei neutraler oder schwach alkal. Die Flockenbildung ist bei unter- und obergärigen Hefen nur

dem Grade nach verschieden; letztere flocken niemals so stark wie erstere. Untergärige Hefen sind weniger widerstandsfähig als die meisten Oberhefen. Zusätze von Kreide, Gips, Soda und Kaliumphosphat erhöhen die Alkoholausbeute, solche von milchsaurem Kalk beschleunigen die Gärung. Die Säurezunahme wächst, wenn sämtlicher Zucker vergoren wird, mit steigender Zuckerkonzentration. Krystalle von oxalsaurem Kalk wurden nie beobachtet. Weitere Angaben beziehen sich auf Zellform, Schaumbildung, Hefemenge, Gelbfärbung u. Geruch der Nährlsg. (Wchschr. f. Brauerei **24**. 542—46. 5/10. 575—79. 12/10. 581—86. 19/10. 596—601. 26/10. 609 bis 613. 2/11. 618—20. 9/11. 1907. Berlin. Techn.-wissenschaftl. Lab. d. Inst. für Gärungsgewerbe.) MEISENHEIMER.

E. **Zettnow**, *Über Froschlaichbildungen in Saccharose enthaltenden Flüssigkeiten.* Vf. schildert die morphologischen und besonders kulturellen Eigenschaften von Froschlaichmikroorganismen, Streptococcus Aller und Opalanitza. (Arch. f. Hyg. **57**. 154—70; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 971. Nov. 1907. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. **Triollet** u. **Bertaut**, *Sterilisierung im Autoklaven von Flüssigkeiten, welche leichter als Wasser sind.* Um Verluste während der Sterilisierung derartiger Fll. zu vermeiden, benutzen Vff. einen doppelwandigen Autoklaven. Der große Autoklaven ist zu etwa $^1/_3$ mit W. gefüllt; der festgenietete Deckel trägt einen Hahntrichter zum Einfüllen des W., ein auf 2 Atm. eingestelltes Ventil und ein Thermometer. Der kleine Autoklaven wird durch einen mit einem Hahnrohr versehenen Bronzedeckel verschlossen. In diesen kleinen Autoklaven bringt man die mit der zu sterilisierenden Fl. gefüllten Flaschen (welche nicht besonders fest verschlossen zu sein brauchen) und außerdem noch so viel von der gleichen Fl., daß die entstehenden Dämpfe bei 120° stets gesättigt sind — etwa 100 g A. oder Aceton bei 10 l Rauminhalt —, verschließt den Autoklaven, evakuiert ihn und erhitzt das W. des großen Autoklaven 40 Min. lang auf 120°. Eine Fig. veranschaulicht die Konstruktion des App. (Bull. de Sciences Pharmacol. **14**. 606—8. Okt. 1907.) DÜSTERBEHN.

L. **Lewin**, *Über die gewerbliche Vergiftung mit Chromverbindungen.* Vf. hält den gesetzlichen Schutz der Chromarbeiter gegenüber den *Chromvergiftungen* für nicht genügend und sucht durch Aufklärung der Arbeiter diesen Zustand zu verbessern. Diesem Ziel dient ein Belehrungsblatt für Chromarbeiter, in dem Vf. folgende Fragen eingehend beantwortet: 1. Sind die Chromstoffe giftig? 2. Wie wird man bei der Arbeit mit Chromstoffen vergiftet? 3. Wie wirken die giftigen Chromstoffe an den Stellen, wo sie zuerst hinkommen? 4. Wie wirken die giftigen Chromstoffe, nachdem sie in das Blut gelangt sind? 5. Wie schützt sich der Chromarbeiter gegen giftige Chromstoffe? (Chem.-Ztg. **31**. 1076—77. 26/10. 1907. Berlin.) LÖB.

Graham Lusk, *Stoffwechsel bei Phosphorvergiftung.* Unterss. an Hunden sprechen nicht für die verminderte oxydative Tätigkeit des Organismus bei der Phosphorvergiftung. Vielmehr ist der Stoffumsatz gestiegen, teils infolge des Fiebers, teils infolge der spezifisch dynamischen Wrkg. des gesteigerten Eiweißstoffwechsels im Sinne von RUBNER. Die Kreatininausscheidung ist kaum beeinflußt bei mit Phosphor vergifteten hungernden Hunden. (Amer. Journ. Physiol. **19**. 461—67. 2/9. 1907. Physiol. Lab. der Univ. u. Bellevue Hospital med. College.) RONA.

W. Kerp, *Über schweflige Säure in Nahrungsmitteln.* Vf. rekapituliert die in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern SCHMIDT, BAUR, ROST, FRANZ ausgeführten Unterss. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **21**. 121. 156. 180. 226. 372; **26**. 231. 269. 297; C. **1903**. I. 601; **1904**. II. 56. 59. 142; **1907**. II. 970. 971) über die Art der Bindung der SO_2 in Nahrungsmitteln u. die physiologischen Wrkgg. dieser S. (Chem.-Ztg. **31**. 1059—62. 23/10. [23/9.*] 1907. Berlin. Internat. Kongr. f. Hygiene u. Demographie.) PROSKAUER.

W. Hempel, *Die Behandlung der Milch.* Vf. bespricht (Vortrag, gehalten auf der Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte in Dresden in der allgemeinen Versammlung am 16/9. 1907) die auf den Gebieten der Gewinnung und des Transportes von Milch bestehenden Bestrebungen, reine und unverdorbene, gesunde Milch in die Hände des Konsumenten gelangen zu lassen. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1633—35. 20/9. [2/9.] 1907. Dresden.) RÜHLE.

F. Reiß, *Über eine Verunreinigung der Milch durch Holz- und Zinnteilchen.* Die in den Milchverkaufswagen enthaltenen Milchkannen bestehen aus verzinntem Eisenblech und sind mit gleichfalls verzinnten Trichtern aus Eisenblech, die das Entrahmen, und mit hölzernen Schwimmern, die das Überspritzen der Milch verhindern sollen, versehen. Vf. macht nun darauf aufmerksam, daß die Schwimmer allmählich mürbe und splitterig werden, und daß sich die Trichter während der Fahrt fortwährend an den Innenwandungen der Kannen reiben. Hierdurch kommt es, daß Holz- und Zinnteilchen in sonst sorgfältig gereinigter Milch gefunden worden sind. Das Sn macht sich durch das Auftreten graublauer Stellen auf der Oberfläche der Milch kenntlich; zum Nachweise desselben werden diese anscheinend Sn-haltigen Substanzen abgeschöpft, auf einem kleinen Filter mit A. und Ä. entfettet und entwässert, mit dem Filter in ein Reagensglas gebracht, mit 25 %ig. HCl h. gelöst und nun mit wenig $AuCl_3$ die Rk. auf CASSIUSschen Goldpurpur ausgeführt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 580—81. 1/11. 1907. Berlin.) RÜHLE.

C. Gerber, *Neue Methode zur Bestimmung der beschleunigenden Wirkung von Neutralsalzen des Kaliums und Natriums auf die Koagulation der Milch durch pflanzliche Labfermente* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 530; C. **1907**. II. 1429). Da die Milch Ca enthält, welches durch bestimmte Neutralsalze fällbar ist, Ca aber die Koagulation begünstigt, so sind die ohne Berücksichtigung dieser Tatsache mit vielen Neutralsalzen erhältlichen Werte falsch. Vf. verfährt deshalb so, daß er pflanzliches Labferment auf Milch wirken läßt, der äquivalente Mengen der verschiedenen zu untersuchenden Salze und gleichzeitig wachsende Mengen von oxalsaurem Na zugesetzt werden. Verss. mit $NaNO_3$ und NaF zeigen, daß die beschleunigende Wrkg. der beiden Salze auf rohe Milch viel stärker ist, als auf gekochte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 831—33. [11/11.* 1907.].) LÖB.

R. Lange, *Über das Eindringen von Bakterien in das Hühnerei durch die Eischale.* Die Verss. haben im Hinblick auf die Aufbewahrung u. Konservierung der Eier ein aktuelles Interesse. Sie ergaben, daß Coli-, Typhus-, Paratyphusbazillen, der Bac. enteritidis Gärtner, Botulinusbazillen die intakte Eiwand eines Hühnereies zu durchwandern u. bis in das Eigelb vorzudringen vermögen. Die Kochhitze von 100° tötet diese Bakterien im Eigelb, außer Bac. botulinus, erst nach 8 Minuten, während eine $^1/_2$stündige Erwärmung auf 80° oder eine 1stündige auf 70° die genannten Keime noch nicht vernichtet. Bei Eiern, die in mit Bac. enteritidis Gärtner und botulinus geimpfter Bouillon gelegen hatten, waren Gifte im Eigelb vorhanden, ohne daß der Nachweis der Bazillen gelang. Die Fähigkeit der Bazillen, die Ei-

wand zu durchwandern, scheint von der Intensität der Eigenbewegung abhängig zu sein. Wird das Hühnereiweiß 1 Stunde auf 60° erwärmt, so ist es flüssig wie rohes Eiweiß, nur milchig getrübt; das Eigelb ist auch noch fl. Bei 70° 1 Stunde erwärmt, gerinnt das Eiweiß leicht, ist aber noch zerfließlich; das Eigelb erstarrt dabei. (Arch. f. Hyg. 62. 201—14. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Sachs-Müke, *Können lebende Dysenteriebazillen die Eiwand des frischen Hühnereies durchwachsen.* In künstlich infizierten Eiern hielten sich die Ruhrbazillen bis zu mindestens 17 Tagen lebensfähig. Dagegen durchwandern lebende Ruhrbazillen die Wand des frischen unverletzten Hühnereies nicht. Bei ihrer geringen Lebensfähigkeit und dem langen Transport, sowie der Zeit, wo sich die Eier im Zwischenhandel befinden, werden diese Bazillen an der äußeren Eischale höchstwahrscheinlich absterben; in sog. Knickeiern werden sie durch Hartkochen vernichtet. Auch Schimmelpilze (Mucor corymbifer, Aspergillus niger u. glaucum, Penicillium brevicaule) vermochten die unverletzte Eiwand nicht zu durchdringen. Die Ergebnisse, namentlich diejenigen im vorstehenden Referat, haben eine Bedeutung für die Erklärung der sog. Vanillevergiftungen, die hiernach wahrscheinlich durch zersetztes Eiweiß hervorgerufen werden. (Arch. f. Hyg. 62. 229—38. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

R. Reich, *Ingwer und extrahierter Ingwer.* In Deutschland werden Cochin-, Bengal-, Japan- und Afrikaingwer gehandelt, außerdem Ingwerpulver, zu dessen Fälschungsmitteln in erster Linie extrahierter Ingwer zu zählen ist. Vf. hat 50 im ganzen Zustande bezogene Proben der 4 verschiedenen Ingwersorten, sowie 31 Ingwerpulver untersucht. Hierbei wurden bestimmt: W., Gesamtmineralstoffe, sowie der in W. l. und unl. Anteil daran und der Sandgehalt, flüchtiger und nichtflüchtiger Ätherextrakt und Alkoholextrakt, und im wesentlichen nach den von WINTON, OGDEN und MITCHELL (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 2. 939) gegebenen Vorschriften verfahren. Ferner wurden ermittelt: der Alkoholextrakt nach der Ätherextraktion, der Petrolätherextrakt und der Methylalkoholextrakt. Ersterer wurde durch 18—20-stündiges Erschöpfen des Rückstandes der Ätherextraktion hergestellt, der Petrolätherextrakt entsprechend dem Ätherextrakt nach WINTON mit leicht sd. PAe. (Kp. 40—50°) und der letztere wie der WINTONsche Alkoholextrakt mit käuflichem 99 %ig. Methylalkohol. Die Extrakte wurden nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei 110° bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Die in W. unl. Mineralstoffe hat Vf. abweichend von WINTON als sandfreie angegeben.

Die Unters. zeigt, daß die einzelnen Ingwersorten im ganzen Zustande sehr verschiedene Zus. besitzen, und daß die Güte einer Sorte nicht nur von der Menge des äth. Öles und des Harzes, sondern auch der Art dieser Stoffe abhängt, z. B. besitzt der durch feinen Geruch und Geschmack ausgezeichnete teure Cochiningwer bedeutend weniger äth. Öl als der billige Afrikaingwer. Weiter hat sich ergeben, daß die Beurteilung von Ingwerpulver auf Reinheit und der Nachweis einer Verfälschung nur auf Grund der Gesamtanalyse möglich ist. Die Zus. der 4 untersuchten Sorten ganzen Ingwers schwankte unter Berücksichtigung der bei der Unters. der einzelnen Sorte gefundenen Mittelwerte zwischen folgenden Werten in Prozenten für: W. 11,64—12,74; Asche, wasserl. 1,97—3,45, wasserunl. 1,56—2,31; Sand 0,15—2,05; Ätherextrakt, flüchtig 1,38—2,54, nichtflüchtig 3,40 bis 6,50; Alkoholextrakt, nach der Ätherextraktion 1,70—3,45, nach WINTON 3,96 bis 6,64; Petrolätherextrakt 2,19—4,64; Methylalkoholextrakt 4,43—7,47. Von den geschälten Cochin- und Japaningwern waren die ersteren mit Gips, letztere mit $CaCO_3$ gekalkt. Von den bedeckten (ungeschälten) Bengal- und Afrikaingwern

waren erstere stark mit Sand und Schmutz verunreinigt, so daß die in den „Vereinbarungen" für Gesamtasche und Sand aufgestellten Höchstwerte wiederholt überschritten wurden. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Unters. der Ingwerpulver hat gelehrt, daß im Kleinhandel geführtes Pulver bei sachgemäßer Aufbewahrung auch hinsichtlich der flüchtigen Bestandteile noch etwa dieselbe Zus. besitzt wie der entsprechende ganze Ingwer, daß dagegen bei unsachgemäßem Lagern Verluste an äth. Öle nach 3 Monaten von etwa 20—60% eintreten können. Als Mindestgehalt an flüchtigem Ätherextrakt ist 1% zu fordern. Für die Unters. von mit extrahiertem Ingwer verfälschtem Ingwerpulver kommt außer dem flüchtigen Ätherextrakt hauptsächlich der Petrolätherextrakt in Betracht. Zuweilen wird Ingwerpulver mit etwas fettem Öle, meist Mohnöl, versetzt, um dem Stäuben des Pulvers entgegenzuwirken; hierdurch werden sämtliche, die nichtflüchtigen Stoffe des Ingwers enthaltenden Extrakte, mit Ausnahme des Alkoholextrakts, nach der Ätherextraktion erhöht. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 14. 549—67. 1/11. 1907. Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. beim Hyg. Inst.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

P. Ehrlich, *Chemotherapeutische Trypanosomenstudien.* Vf. erläutert die Gesichtspunkte, nach denen man heute therapeutisch die Infektionskrankheiten mit chemischen Mitteln anzufassen habe. Man muß solche Mittel suchen, die einerseits von bestimmten Parasiten aufgenommen werden und dieselben abzutöten im stande sind, die aber andererseits in den zur Abtötung nötigen Mengen von dem Organismus ohne zu großen Schaden ertragen werden. Stoffe, die von den Parasiten verankert werden, nennt Vf. *bakteriotrope*, oder allgemeiner nach HANS MEYER *ätiotrope*, die Verankerung vom Organismus insgemein *organotrop*. Spezifische Arzneimittel werden nur dann ihren Zweck erfüllen können, wenn die Ätiotropie stärker ist als die Organotropie. Bei den Bakterien ist dies im allgemeinen nicht der Fall. Für die gewöhnlichen Arzneistoffe eine ins Kleinste gehende Vorstellung über die Verteilung im Organismus zu gewinnen, ist außerordentlich schwer; diese Aufgabe kann nur bei Substanzen gel. werden, die direkt sinnfällig sind, wie z. B. bei Farbstoffen (Methylenblau). Vf. geht auf seine Verss. über die Wirkung von *Methylenblau* auf Protozoen, insbesondere Trypanosomen, näher ein, speziell auf diejenige des *Trypanrots*, das er in Gemeinschaft mit WEINBERG durch die Verb. von 1 Mol. tetrazotierter Benzidinmonosulfosäure mit 2 Mol. naphthylaminbisulfosaurem Natrium hergestellt hat. Bei der Injektion von Tieren werden Färbungen von außerordentlicher Haltbarkeit erzielt. Es wurden 50 verschiedene Substitutionen des Trypanrots untersucht. Unter diesen befanden sich Verbb., wie das Oxytrypanrot, das Amino-, Aminooxy-, das Dioxy- und *Diaminotrypanrot*, welches gegenüber den Trypanosomen etwas kräftigere Wrkg. zeigte, als das Ausgangsmaterial. In allen den als wirkungsfähig gefundenen Substanzen nehmen die im Naphthalinkern sitzenden Schwefelsäurereste die Stellung 3,6 ein. NICOLLE und MESNIL haben auch blaue, resp. violette Farbstoffe, die sich von der 1,8-Aminonaphthol-3,6-sulfosäure ableiten, gegen gewisse Trypanosomenstämme wirksam gefunden.

Vf. schildert dann seine Verss. mit basischen *Triphenylmethanfarbstoffen.* Verss. — in Gemeinschaft mit E. Franke ausgeführt — mit Derivaten des Rosanilins, in denen die Aminogruppe durch Alkyle (Methyle, Äthyle, Benzyle) substituiert sind, zeigten, daß diese toxischer wirken, als das Fuchsin. Eine trypanocide Wrkg. besitzt die Mehrzahl dieser Stoffe (Hexamethyl-, Hexaäthylviolett, Tetramethyldiaminodibenzylrosanilin, auch noch niedriger alkylierte Prodd. bis hinab zum

Monoäthyl-p-rosanilin). Die Verwendung dieser Stoffe ist wegen der Schädigung der Versuchstiere durch relativ geringfügige Dosen fast ganz ausgeschlossen.

Bei einer Reihe chem. Verbb., Farbstoffen, Alkaloiden, Phenolen etc., wird durch Einführung des H_2SO_4-Restes eine Herabminderung der Toxizität bedingt. Durch diese Substitution werden Veränderungen in der Verteilung des Farbstoffes in den Organen und Geweben bedingt, welche die trypanfeindliche Wrkg. aufheben. So hat Vf. das Chromviolett, das neben 2 Dimethylanilinresten als dritte Komponente die Salicylsäure enthält, das Chromblau, das den Rest der Naphthocarbonsäure besitzt, sowie das Azogrün, in dem 1 Mol. Salicylsäure durch Vermittlung der Azogruppe an den Rest des Malachitgrüns gekuppelt ist, vollkommen wirkungslos gefunden. — Bei Einführung anderer Gruppen, insbesondere von HO in den Farbstoffkomplex sind weniger toxisch und indurativ wirkende Verbb. gewonnen worden; dies gilt vom *o-*, *m-*, *p-Malachitgrün*, das durch Kombination der entsprechenden Oxyaldehyde mit Dimethylanilin und nachträgliche Oxydation der entsprechenden Leukobase hergestellt wurde. Es sind weiterhin Dioxyderivate des Malachitgrüns untersucht worden, in denen die OH-Gruppen in dem nicht amidierten C_6H_5-Rest enthalten sind, so das vom Brenzcatechin sich ableitende Protoblau LIEBERMANNs und das entsprechende Resorcinderivat, weiterhin das den Pyrogallolrest besitzende Trioxymalachitgrün u. das o-Oxyhexamethyl-p-rosanilin, ferner das Trimethoxy-p-rosanilin aus o-Anisidin, das Trichlor-p-rosanilin aus o-Chloranilin u. die entsprechende Trijodverb. Alle diese Verbb. zeigten gegenüber dem p-Rosanilin eine ganz erhebliche Abschwächung der trypaniciden Funktion.

Vf. bespricht schließlich die Einw. des *Atoxyls*, des Natriumsalzes der p-Aminophenylarsinsäure, auf die Trypanosomen. (Berl. klin. Wchschr. **44**. Nr. 9—12. [13/2.* 1907.] Frankfurt a/M. Inst f. experim. Therap. und GEORG SPEYER-Haus; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

A. Laveran und **A. Thiroux**, *Beitrag zur Therapie der Trypanosomiasen.* Bei der Wiederholung früherer Verss. anderer Forscher über die Wrkg. von As- und Hg-Präparaten erhalten Vff. die besten Resultate mit einer gemischten Therapie aus Atoxyl und Arsentrisulfid. Die Verss. sind an Tieren ausgeführt und bedürfen noch der Ergänzung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 739—42. [4/11.* 1907.].) LÖB.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Bordas, *Beitrag zur Synthese von Edelsteinen aus der Familie der Tonerden.* Während man bisher die verschiedenen Färbungen von Korund, Saphir u. a. auf die Ggw. von Salzen des Fe, Mn, Cr, Ti etc. zurückführte, zeigt Vf., daß man durch Bestrahlung von Saphiren mit $RaBr_2$ dieselben rot, violett, blau, grün, gelb und braun färben kann. Vf. hält es daher für möglich, daß auch bei der natürlichen *B. der Edelsteine die Radioaktivität* eine Rolle spielte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 710—11. [28/10.* 1907.].) LÖB.

L. L. Iwanow, *Ein wasserhaltiges Calciumcarbonat aus den Umgebungen von Nowo-Alexandria (Gouv. Lublin).* Das Mineral sitzt wie eine Schimmel- oder Watteschicht auf untereocänen Mergeln und sieht u. Mk. aus wie ein Flechtwerk dünner, farbloser Nadeln und Fasern. D^{12}. 2,63. Die MEIGENsche Rk. gibt keine Färbung. Über $CaCl_2$ geht schon alles W. weg, nämlich ca. 37,56%, was ungefähr der Formel $CaCO_3 \cdot 3H_2O$ entspricht. Eine Probe getrockneten Materials enthielt 56,00 CaO, 43,01 CO_2, 0,46 unl. Rückstand, so daß sehr reines $CaCO_3$ vorliegt. Wahrscheinlich ist das Mineral ein neues natürliches monoklines oder triklines Hydrat

von kohlensaurem Calcium, das mindestens 3 Moleküle W. enthält. (Annuaire géologique et minéralogique de la Russie **8**. 23—25; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 87—88. 12/11. 1907. Kiew. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Notiz über Powellit und Molybdit.* *Powellit* von Llano Co., Texas, bildet bröckelige, graue bis schmutzigweiße, feinschuppige Pseudomorphosen nach Molybdänit, D. 4,23. Zus. 1. — *Powellit* aus Nye Co., Nevada, bildet eine 1,5 cm dicke Spaltenausfüllung ist aus Molybdänglanz entstanden u. enthält Scheelit in kleinen MM. u. Adern, D. 4,24. Zus. 2. Die Proben für die Dichtebest. waren in beiden Fällen nicht rein, als wahrscheinlich richtigster Wert wird 4,25 betrachtet. — *Molybdit* von Hortense, Colorado, stellt, begleitet von Molybdänglanz, Quarz und Glimmer, erdige Klumpen dar. Nach Abzug der unl. Bestandteile und Umrechnung auf 100 erhält man die Zahlen unter 3; welche gut mit der Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **23**. 297; C. **1907**. I. 1454 aufgestellten Formel übereinstimmen, doch scheint die Wasserabgabe nicht immer so zu erfolgen, wie dort angegeben ist. Für D. ergibt sich unter entsprechender Korrektur wie bei der Analyse 2,99. Löslichkeitsverss. ergaben für die Löslichkeit in W. annähernd 1 : 33000. Die Synthese ist nicht gelungen.

	CaO	MoO_3	Fe_2O_3	Glühverl.	MoS_2	SiO_2	WO_3	Summe
1.	27,46	67,90	—	2,33	1,50	0,88	—	100,07
2.	26,44	62,43	1,17	2,69	—	6,80	Sp.	99,53
3.	—	59,51	20,30	20,19	—	—	—	100,00

(Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 9—13. 12/11. 1907. Washington.) ETZOLD.

H. Böckh und **K. Emszt**, *Über ein neues, wasserhaltiges, normales Ferrisulfat, den Jánosit.* Unter den aus Graphitschiefer des Vashegy bei Szirk ausblühenden Sulfaten wird ein winzige, rhombische Täfelchen bildendes, grünlichgelbes Mineral mit Härte 2—2,5, D. 2,51—2,548, bestehend aus 20,653 Fe, 50,715 SO_4, 28,503 H_2O und Spuren von Al als neues Mineral beschrieben und mit dem Namen Janosit belegt. Den Einwendungen WEINSCHENKS (siehe folgendes Referat), es liege Copiapit vor, suchen Vf. durch Aufzählung von Abweichungen in den Winkelwerten, der Spaltbarkeit, dem optischen Achsenwinkel, eine nochmalige Dichtebest. (2,548) zu begegnen. Sie geben zu, daß der Janosit in feuchter Luft bald in Copiapit übergeht u. weisen darauf hin, daß das Verwitterungsprod. des ersteren tatsächlich chemisch wie physikalisch die von LINCK am Copiapit beschriebenen Eigenschaften aufweist. Auch in einer 3. Veröffentlichung wird die Selbständigkeit des Janosits aufrecht zu erhalten gesucht u. erneut darauf hingewiesen, daß nur dessen Verwitterungsprod. chemisch mit dem Copiapit übereinstimme und niedrigere D. aufweise als der echte Janosit. (Földtani Közlöny **35**. 139—42; **36**. 228—39. 455—63; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 74—75. 76—77. 77—78. 12/11. 1907. Schemnitz-Budapest. Ref. ZIMANYI) ETZOLD.

E. Weinschenk, *Über den Jánosit und seine Identität mit Copiapit.* Vf. fand den im vorigen Referat beschriebenen Janosit krystallographisch u. optisch völlig mit Copiapit von Mina Lautara (Chile) übereinsimmend. Die scheinbare Abweichung in der D. und chemischen Zus. erkläre sich genügend aus der Unsicherheit jener Best. bei einem feinschuppigen Mineral u. der Schwierigkeit, dasselbe rein zu erhalten, zumal es auch noch leicht veränderlich ist. Eine zweite eingehende Unters. führt zu dem gleichen Resultat, hingewiesen wird da noch auf die Paragenese an den Stufen von Copiapo: Unterlage das neutrale Sulfat Coquimbit mit 9 H_2O, darüber Quenstedtit mit 10 H_2O, zuletzt Copiapit mit 18 H_2O. (Vergl. auch TOBORFFY, Ztschr. f. Kry-

stallogr. 43. 369; C. 1907. II. 730.) (Földtani Közlöny 36. 224—28. 359—66; Ztschr. f. Krystallogr. 44. 75. 77. 12/11. 1907. München. Ref. ZIMANYI.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über das Vorkommen von gediegenem Kupfer in den Trappbasalten der Faröerinseln.* Das seit langem bekannte Kupfer sitzt als älteste B. stets in Zeolithmandeln (Heulandit, Desmin, Mesolith). Mit Sicherheit kann angenommen werden, daß es ein Prod. einer postvulkanischen Phase (der pneumatolytischen oder der thermalen) darstellt. Bemerkenswert ist, daß Sulfide von Kupfer überall fehlen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 321—23. 29/10. 1907. Leoben.) ETZOLD.

J. J. Tanatar, *Beitrag zur Kenntnis der Rubinlagerstätte von Nanya-zeik.* Die Rubine treten wie in Birma allgemein in Marmor auf, der kleine Stöcke in stark von Aplit u. Pegmatit durchschwärmtem Granit bildet und als kontaktmetamorpher Kalkstein aufzufassen ist. Bei dieser durch den Granit hervorgerufenen Metamorphose sind gleichzeitig die Rubine aus tonigen Verunreinigungen des ursprünglichen Kalksteins entstanden. In den mikroskopisch untersuchten Handstücken war übrigens kein Rubin enthalten. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 316—20. 29/10. 1907.) ETZOLD.

R. Zaloziecki und H. Klarfeld, *Über die optische Aktivität der Erdöle im Zusammenhange mit der Frage nach ihrem Ursprunge.* (Vgl. WALDEN, ENGLER, KRÄMER.) Die Feststellung der *optischen Aktivität von Petroleum* ist, neben der Entdeckung der N-Verbb. (Pyridinbasen), der bedeutendste direkte Beweis der organischen Herkunft dieser Naturprodd. Vff. haben an den, von PAWLEWSKI mit durchaus negativem Resultate untersuchten, galizischen Rohölen neuerdings Verss. angestellt. Die Best. des optischen Verhaltens im WILDschen Polaristrobometer wurde an einigen lichten Rohölsorten entweder in ursprünglicher Form ausgeführt, oder nach ihrer Entfärbung mittels Ostrejkos Holzkohle. Hierauf destillierte man die Rohöle im Vakuum und untersuchte Destillate wie Rückstand — letzteren eventuell nach Entfärbung mit Kohle — von neuem. Nur eine Sorte, das Rohöl aus Ungarisch-Brod in Mähren, erwies sich als drehend; $[\alpha]_D^{18} = +0{,}55^0$. Die optische Aktivität verliert sich bei der Vakuumdest. nicht, vielmehr ergeben die optischen Drehungsvermögen der Teilbestandteile zusammen das Drehungsvermögen des betreffenden Rohöles. Danach ist zu schließen, daß beim Destillationsvorgange sich optisch-aktive Substanzen weder racemisieren, noch daß racemische gespalten werden.

Als Vertreter der gewöhnlichen, dunkelgefärbten Rohöle wurden fast alle wichtigeren galizischen Rohölsorten, sowie ein rumänisches, ein pennsylvanisches u. ein deutsches der Unters. unterworfen. Die Vakuumdestillate der galizischen Öle waren bei einigen Sorten aktiv, bei anderen inaktiv (wie auch die pennsylvanische und rumänische Probe). Das deutsche Muster (Celle-Wietze) war aktiv. Als größtes $[\alpha]_D$ wurde $+2{,}7^0$ beobachtet. — Die von RAKUSIN untersuchten russischen Rohöle erwiesen sich in stark verd. Lsgg. teilweise aktiv. (Chem.-Ztg. 31. 1155—56. 20/11. 1907. Lemberg. Landesversuchsanst. f. d. Petroleumind.) JOST.

Letalle, *Durchsichtigkeit und Farbe des Meerwassers im Ärmelkanal.* Die Beobachtungen wurden vom Dezember 1906 bis zum September 1907 auf der Überfahrt zwischen Dieppe und Newhaven angestellt. Die Durchsichtigkeit schwankte von einem Minimum von 1 m bis zu einem Maximum von 21 m, die Farbe zwischen den Nummern II und VII der FORELschen Skala. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 732—33. [28/10.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

R. Legendre, *Änderungen der Dichte und des Gehaltes an Sauerstoff im Wasser*

von supralittoralen Sümpfen. Vergrößerung der Dichte und Verarmung an Sauerstoff werden für die Perioden, in denen die Sümpfe stehende Wässer bilden, nachgewiesen. Wenn die Dichteänderungen durch den atmosphärischen Zustand, wie starke Sonnenstrahlung oder Regengüsse, beeinflußt sind, werden die Schwankungen im Gehalt an gel. Sauerstoff besonders deutlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 777—79. [4/11.* 1907.].) LÖB.

Th. Wegner, *Über das Vorkommen des Salmiaks bei vulkanischen Eruptionen.* STOKLASA hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3530; C. **1907**. I. 1659) in Abrede gestellt, daß der meiste auf Lavaströmen zu beobachtende Salmiak (*Ammoniumchlorid*) von verbrannter organischer Substanz herrühre. Vf. weist dem gegenüber auf die zahlreichen sicheren Belege für diese Ansicht und auf die Bestätigung derselben auch bei der letzten Vesuveruption, zu der STOKLASA viel zu spät kam, hin. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 662—66. 1/11. 1907. Münster.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Hugo Krüß u. Paul Krüß, *Photometrierstative für hängendes Gasglühlicht.* Beschreibung der Konstruktion zweier Stative, mittels deren es gelingt, die Lichtstärke hängenden Gasglühlichtes in den verschiedenen Richtungen einer durch die Mitte der Lichtquelle gelegt gedachten Vertikalebene zu bestimmen, und Erläuterung der Berechnungsweise mit Hilfe der durch den Vers. gewonnenen Zahlenwerte. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1017—19. 9/11. 1907. Hamburg.) RÜHLE.

G. Berg, *Schneller Nachweis eines Anhydritgehaltes in Gesteinen und künstliche Bildung mikroskopischer Anhydritkryställchen.* Behandelt man anhydrit- oder gipshaltige Gesteine mit durch Salzsäure angesäuertem W. und trocknet den Tropfen rasch ein, so sieht man u. Mk. sofort kleine Nadeln zu Strahlenbüscheln oder Strahlenkugeln zusammenschießen. Etwa störendes Carbonat kann man erst mit S. entfernen und im Rückstand dann die Entstehung der Nadeln beobachten. Letztere bestehen nicht, wie man glauben sollte, aus Gips, sondern aus Anhydrit, was die optische Unters. beweist. Durch Behandlung mit reinem W. geht der Anhydrit in zarte Gipsprismen über. Zu konz. HCl oder H_2SO_4 bewirken die Rk. nicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 688—90. 15/11. 1907. Berlin.) HAZARD.

Carlo Mensio, *Über die Bestimmung von Schwefligsäureanhydrid im Wein.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 1081. 1089. 1093; C. **1907**. II. 262. 263.) Vf. weist zunächst nach, daß die offizielle italienische Methode auf falschen Voraussetzungen beruht und hinsichtlich der Best. des freien Schwefligsäureanhydrids zu hohe Resultate liefert. [Zu dem gleichen Resultat ist auch VETERE (Giorn. Farm. Chim. **56**. 145; C. **1907**. I. 1640) gelangt. Der Ref.] Vf. hat daher die Methoden von WARTHA (Ztschr. f. anal. Ch. **20**. 429), HAAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 164), RIPPER (Ztschr. f. anal. Ch. **35**. 232) MATHIEU u BILLON (V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie 1903. **4**. 192), sowie von PATUREL (Annales Agronomiques **1901**. 305) einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Zur Best. des gesamten SO_2 ist es am genauesten, nach vorherigem Ansäuern mit H_3PO_4 im CO_2-Strom zu destillieren, das Destillat in einer Jodlsg. aufzufangen und dann entweder volumetrisch nach der offiziellen italienischen Methode oder gewichtsanalytisch nach HAAS die Menge zu ermitteln. Die Menge des freien SO_2 läßt sich nach keiner der geprüften Methoden im Wein genau genug bestimmen. Man sollte daher auch bei der Unmöglichkeit, das freie SO_2 ermitteln zu können, die

in den italienischen Normen als höchste zulässige Grenze angenommene Menge von 20 mg freies SO_2 pro l Wein fallen lassen und sich mit der aufgestellten Grenzzahl 200 mg Gesamt-SO_2 pro l begnügen, zumal sich freies SO_2 im Wein durch den Geschmack verrät und hinsichtlich der toxischen Eigenschaften kaum von dem gebundenen SO_2 unterscheidet. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 344—55. 21/10. [5/8.] 1907. Asti. Önolog. Station.) ROTH-Cöthen.

Erwin W. Mayer, *Über die Volhardsche Manganbestimmungsmethode in abgekürzter Form.* Das ursprüngliche VOLHARDsche Verf. (LIEBIGs Ann. **198**. 318 u. Ztschr. f. anal. Ch. **1881**. 271) ist für die Überwachung des Betriebes zu umständlich. Vf. hat deshalb folgende Abkürzungen vorgenommen: 1. 1 g Eisenmangan, 4 g Roheisen oder 8 g Stahl werden in konz. HCl gel. und mit $KClO_3$ oxydiert; nach dem Vertreiben des Cl durch Kochen wird mit W. verd., in einem Literkolben mit ZnO das Fe ausgefällt, zur Marke aufgefüllt und nach dem Filtrieren in je 250 oder 100 ccm der klaren, eisenfreien Lsg. mit etwa $^1/_{10}$-n. Permanganatlsg. titriert. 2. Die Oxydation wird mit konz. HNO_3 vorgenommen. 3. Die Lsg. wird durch HNO_3 der D. 1,2 bewirkt, stark eingeengt u. wieder mit W. verd. 4. Lsg. durch HNO_3, D. 1,2, unter Zusatz einiger Tropfen konz. HCl. Im übrigen wird bei 2.—4., wie bei 1. angegeben, verfahren. Vergleichende Verss. zeigen, daß sämtliche 4 Abänderungen technisch brauchbare Werte liefern. Nennenswerte Abweichungen vom ursprünglichen Verf. (bis etwa 0,5%) ergeben sich erst bei den hochprozentigen Fe-Mn-Legierungen. Am schnellsten geht die Lsg. in HNO_3 vor sich. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1980—81. 15/11. [2/9.] 1907. Witkowitz. Eisenwerk.) RÜHLE.

A. Kolb und **A. Feldhofen**, *Bestimmung des Quecksilbers durch Reduktion des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit Wasserstoffsuperoxyd.* Nach mannigfachen Verss. gelangten Vff. zu folgender Versuchsanordnung, die eine *quantitative Best. des Hg als Chlorür* und dessen *Trennung von As, Sb, Sn, Cd und Bi* gestattet. Hiernach werden 25 ccm $HgCl_2$-Lsg. (5 g $HgCl_2$ in 1 l), 10 ccm 2-n. HCl und 25 ccm 10%ig. Weinsäurelsg. gemischt, mit etwa 3,8 ccm konz. NH_3 neutralisiert und mit Weinsäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Anwärmen der Fl. werden 10 ccm 3%ig. H_2O_2 und dann wiederholt je 5 ccm zugesetzt, bis im ganzen 25—30 ccm davon innerhalb $^3/_4$ Stdn. verbraucht sind. Hiernach bleibt die Mischung noch $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade stehen und wird dann mit dem gleichen Volumen W. verd. Das gefällte Hg_2Cl_2 kann nach dem Absetzen auf gewogenem Filter gesammelt werden; besser ist es aber, jodometrisch wie folgt zu bestimmen: Der Nd. wird nach dem Auswaschen samt dem Filter in einem Stöpselglase mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-n. Jodlsg., sowie mit 10 ccm 10%ig. KJ Lsg. gemischt, kräftig geschüttelt und kurze Zeit sich selbst überlassen. Hierauf wird die überschüssige Jodlsg. mit Thiosulfat zurücktitriert; 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,02712 g $HgCl_2$. Da ein Unterschied von 0,05 ccm Jodlsg. bereits eine Abweichung von $\pm 1\%$ $HgCl_2$ bedingt, empfiehlt es sich, den letzten Rest des J mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfat zu titrieren. Von 6 Verss. wurden 4 Mal 99,99% und je 1 Mal 100,38 und 98,91% der angewandten Menge $HgCl_2$ wiedergefunden. Zur *Trennung des Hg* von den genannten Metallen verwendeten die Vff. auch 25 ccm der $HgCl_2$-Lsg., 10 oder 20 ccm 2%ig. Lsgg. von Kaliumarseniat, K-Pyroantimoniat, $SnCl_4$, $CdCl_2$ und basischem Bi-Nitrat in salpetersaurer Lsg.; im übrigen wurde, wie oben angegeben, verfahren mit der Ausnahme, daß nach Beendigung der Rk. mit 150 ccm W. verd. wurde. Nur bei Ggw. von Bi war es nötig, 50 ccm H_2O_2 zu verwenden und die Reaktionsdauer auf 3 Stdn. auszudehnen. Die bei diesen Verss. wiedergefundenen Mengen $HgCl_2$ entsprechen den oben angegebenen. Für die Trennung des Hg von Cu und Pb ist

die beschriebene Rk. nicht brauchbar. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1977—80. 15/11. [25/9.] 1907. Darmstadt. Chem. Inst. von W. STAEDEL, Techn. Hochschule.) RÜHLE.

Johannes Paessler, *Zur Bestimmung der Milchsäure in milchsauren Salzen.* Das Verf. beruht auf der Oxydation der Milchsäure in saurer Lsg. durch K-Dichromat u. ist in allen den Fällen anwendbar, in denen andere reduzierende Substanzen, die sich, wie Dextrin, Zucker u. a., nicht durch wiederholtes Eindampfen der Lsg. entfernen lassen, nicht vorhanden sind. Es werden etwa 0,4 g der Substanz, bezw. ein dementsprechender Teil einer Lsg. derselben, wenn nötig, nach Zusatz von W. in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ccm verd. H_2SO_4 u. 25 ccm $^1/_2$-n. K-Dichromatlsg. versetzt und unter Benutzung eines Steigrohres 1 Stde. lang in schwachem Sieden erhalten. Hierauf wird das überschüssige K-Dichromat, wie üblich, mit Thiosulfat zurücktitriert. 1 ccm $^1/_2$-n. K-Dichromat entspricht 0,01127 g reiner Milchsäure nach der Gleichung:

$$3C_3H_6O_3 + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O + 3C_2H_4O_2 + 3CO_2.$$

Milchsäureanhydrid wird von K-Dichromat in saurer Lsg. nicht oder nicht vollständig oxydiert; anhydridhaltige Substanzen müssen demnach vor der Oxydation mit einem geringen Überschusse von Alkali erwärmt werden. Vf. hat vorstehendes Verf. zur Unters. eines Gemisches von Sb-Ca-Lactat und Sb-Na-Lactat mit einem Überschusse an freier Milchsäure ausgearbeitet. Nach Ausfällung des Sb mittels H_2S u. Vertreiben des überschüssigen H_2S ließ sich die Milchsäure leicht, wie angegeben, bestimmen. (Deutsche Gerberzeitung **1907**. Nr. 232 und 234; Collegium **1907**. 388—92. 2/11. 396. 9/11. 1907. Freiberg (Sachsen). Lab. d. Deutschen Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

H. Becker, *Die Kältebeständigkeit des Klauenöls.* Vf. schlägt nach Besprechung verschiedener, zur Best. der Kältebeständigkeit des Klauenöls benutzter Verff. das folgende als Verbandsverfahren vor: Eine Probe des zu untersuchenden Öls wird mit $CaCl_2$ geschüttelt, durch ein trockenes Filter filtriert u. hierauf in ein Reagierglas von 18 mm Weite gefüllt. In dieses wird ein geeichtes Thermometer mittels durchbohrten Stopfens so weit eingeführt, daß sich die Thermometerkugel in der Mitte der Ölschicht befindet. Dann wird dieses Reagierglas zugleich mit einem anderen, das in gleicher Weise mit nicht entwässertem Öl beschickt wurde, in eine Kältemischung eingesetzt, welche die garantierte Minimaltemperatur besitzt. Das Öl entspricht dann der ausbedungenen Kältebeständigkeit, wenn es innerhalb einer Stunde vollständig fl. und klar bleibt. Durch Vergleich des Verhaltens der entwässerten Probe mit dem der nicht entwässerten hierbei ist ein Urteil über einen etwaigen Wassergehalt der Probe zu gewinnen. (Collegium **1907**. 393—95. 9/11. 1907. Frankfurt a. M. Bericht vor d. Vers. d. deutschen Sekt. d. Internat. Vereins d. Leder-Ind.-Chemiker am 22/9. 1907.) RÜHLE.

F. Härtel und **R. Will**, *Untersuchung und Beurteilung von Pfeffer.* Infolge der Forderung HEBEBRANDS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **6**. 345; C. **1903**. I. 1194), Pfeffer nicht auf Grund des Gehaltes an Rohfaser und Stärke, sondern an äth. Öl und Piperin zu beurteilen, haben Vff. des ersteren Unterss. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 342; C. **1907**. II. 1456) wieder aufgenommen und an verschiedenen echten Pfeffersorten, neben guten und mittleren Sorten auch schlechteste, außer den bisher ausgeführten Beststt. auch den Gehalt an Harz, äth. Öl u. Piperin festgestellt. Zur Best. des Harzes wurden 10 g Pfefferpulver 3 Stdn. mit A. ausgezogen; der Rückstand des Alkoholextraktes wurde

mit 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. 24 Stdn. lang digeriert, dann vom Unl. abfiltriert u. nach sorgfältigem Auswaschen desselben im Filtrate durch HCl das Harz wieder ausgefällt. Dieses wurde auf einem Filter gesammelt, damit bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen, durch h. A. wieder vom Filter quantitativ gel. und dann das Filter für sich wieder getrocknet und gewogen. — Zur Best. des äth. Öles benutzten Vff. das Verf. von MANN (Arch. der Pharm. **240**. 149; Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **5**. 1157; C. **1902**. I. 833 und 1255) mit der Abänderung, daß sie für das schwer erhältliche Rhigolen Pentan verwandten. Es wurden 15 g Pfefferpulver in einem Literkolben mit wenig W. gemischt und das äth. Öl durch Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde dann mit NaCl gesättigt und mit 50 ccm Pentan ausgeschüttelt und in 25 ccm davon durch Verdunsten des Pentans in einem Kölbchen, dessen Zu- und Ableitungsrohr durch Glashähne abschließbar war, das äth. Öl durch direkte Wägung bestimmt. — Die Best. des Piperins geschah durch Extraktion von 10 g Pfeffer mit Ä. und der Best. des N-Gehaltes des gewonnenen Extraktes nach ARNOLD u. WEDEMEYER (Ztschr. f. anal. Ch. **31**. 526). Danach wird die Substanz im KJELDAHLschen Kolben mit 1 g gelbem HgO, 1 g $CuSO_4$, 20 g K_2SO_4 und 25 ccm konz. H_2SO_4 so lange erhitzt, bis die Fl. klar und ihre Farbe smaragdgrün geworden ist. Das NH_3 wird wie üblich abdestilliert und titriert; die verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 $\times$ 0,0285 ergeben die Menge des Piperins.

Die Verss. der Vff. zeigen nun, daß Piperin u. äth. Öl nicht allein den Würzwert, bezw. die Güte eines Pfeffers bedingen, u. daß dieser nicht von der Menge, sondern von der Art der Würzstoffe abhängt. Somit muß dem Vorschlage HEBEBRANDS widersprochen werden. Ein schwarzer Tellicherypfeffer z. B. enthielt Piperin 6,62% u. äth. Öl 2,00%, während eine andere sehr minderwertige Pfeffersorte davon entsprechend 9,78% u. 3,18% enthielt. Zum Nachweise von Pfefferschalen geben sichere Anhaltspunkte vielmehr nur die Best. der Rohfaser und des Glykosewertes; bei einem Gehalt von über 17% an ersterer und einem Glykosewert unter 30% ist ein schwarzer Pfeffer als mit Schalen verfälscht zu beanstanden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 567—79. 1/11. 1907. Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. beim Hyg. Inst.) RÜHLE.

G. **Welborn**, *Gewinnung und Nachweis von Strychnin bei Vergiftungen.* Der Mageninhalt wird in einem weithalsigen, verschließbaren Gefäße mit einer Mischung von 3 Raumteilen mit Essigsäure angesäuerten destillierten W. und 1 Raumteil A. (D. 0,834) überschichtet und damit 3 Stdn. bei 60° digeriert. Der größere Teil der festen Bestandteile wird dann durch Filtration durch Musselin von der Fl. getrennt u. diese noch durch ein angefeuchtetes Papierfilter filtriert. Das Filtrat wird dann auf dem Wasserbade eingedampft, bis ein dünner Sirup verbleibt, der, wenn er noch Öl oder Fett enthält, davon durch Ausschütteln mit PAe. oder Bzl. zu befreien ist. Der Rückstand wird hiernach mit Chlf. und mit einem Überschuß an ausgeglühter, gepulverter Soda behandelt, bis die unl. Bestandteile eine pastenähnliche oder körnige Beschaffenheit angenommen haben. Die klare Lsg. des Alkaloids in Chlf. wird dann abgegossen und verdunstet. Etwa vorhandenes Strychnin kann durch die üblichen Rkk. nachgewiesen werden; sollte es noch durch färbende Stoffe verunreinigt sein, so kann man es in sehr verd. Essigsäure lösen und diese Lsg. mit PAe. oder Bzl. ausschütteln; man kann es aber auch durch Umkrystallisieren aus A. reinigen. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 639. 16/9. 1907.) RÜHLE.

Technische Chemie.

H. Schreib, *Abwässer.* Bericht über die Fortschritte in der Reinigung. (Chem.-Ztg. **31.** 1133—34. 13/11. 1157—58. 20/11. 1907. Harburg.) BLOCH.

R. Woy, *Kritische Besprechung der Erfahrungen mit der Breslauer Grundwasserversorgung.* (Vortrag, gehalten auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentl. Chemiker Deutschlands, E. V., am 19—22/9. 1907 in Goslar, Harz) Vf. bespricht (vgl. auch Ztschr. f. öffentl. Ch. **12.** 121; C. **1906.** I. 1707) zunächst die Vorgänge bei der Vornahme der Vorarbeiten für die Anlage des neuen Breslauer Wasserwerkes, für die hauptsächlich hygienische Gesichtspunkte unter Zurücksetzung auf chemischen Unterss. fußender Erwägungen maßgebend waren, sowie die Anlage des Wasserwerkes, wie überhaupt der Grundwasserversorgung Breslaus. Nach dem Eintreten des bekannten Notstandes haben die chemischen Unterss. LÜHRIGs (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14.** 40; C. **1907.** II. 1126) die Ursache des Mn-Vorkommens gezeigt und zugleich dargetan, daß Mn von jeher in dem Grundwasser vorhanden gewesen ist, u. sein V. bei einer eingehenden chemischen Prüfung der Verhältnisse während der Vorarbeiten hätte festgestellt werden müssen. Vf. schließt sich im allgemeinen den LÜHRIGschen Ausführungen und Folgerungen an; eine Lücke scheint hierin nur zu bestehen in bezug auf die von LÜHRIG angenommene leichte Umsetzbarkeit von Ferrosulfat mit Ca-Dicarbonat, während nach dem Vf. Ferrodicarbonat nur bei völligem Luftabschluß u. großem Überschusse freier CO_2 entsteht. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13.** 401—11. 15/11. 1907. Breslau.) RÜHLE.

Wendel, *Magdeburger Wasserverhältnisse.* Magdeburg entnimmt sein Trinkwasser der Elbe, der durch die Saale die Abwässer der Mansfeldschen Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft u. eines Teiles der Staßfurter Kaliindustrie, sowie vieler Zuckerfabriken zugeführt werden. Die Entnahmestellen für das W. sind auf dem linken Ufer gelegen, auf welchem das Elbwasser, wie festgestellt worden ist, bedeutend salzreicher als auf dem rechten ist. Bemühungen, Grundwasser an Stelle des Elbwassers zu beschaffen, mußten eingestellt werden, so daß die Stadt weiterhin auf letzteres angewiesen ist. Vf. hat nun die bekannten ungünstigen Beeinflussungen der Elbe durch die Saale am linken und rechten Ufer bei verschiedenen Wasserständen u bei der mit den Jahreszeiten wechselnden Art der Verunreinigungen einer dauernden Beobachtung unterzogen. Die Ergebnisse sind, daß der O-Verbrauch mit der Höhe des Wasserstandes schwankt, aber zu den verschiedenen Zeiten von großer Gleichmäßigkeit ist, und daß bei hohem und mittlerem Wasserstande das Elbwasser am rechten Ufer im Durchnitte weit weniger als die Hälfte an festen Stoffen gegenüber dem W. am linken Ufer führt und selbst bei den niedrigsten Wasserständen immer noch nur zwei Drittel. Mit infolge dieser Feststellungen sind Arbeiten für die Entnahme des Trinkwassers auf dem rechten Elbufer der Vollendung nahe. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13.** 411—14. 15/11. 1907. Magdeburg.) RÜHLE.

Jules Courmont und **Léon Lacomme**, *Ozonisierung des Wassers für Städte.* Die Ergebnisse, zu denen die industrielle Herst. und Verwendung des Ozons für die Sterilisierung des Trinkwassers in Frankreich geführt hat, lassen sich in folgende Schlußsätze zusammenfassen;

1. Die Ozonisierung von Trinkwasser ist für große Wassermengen nach drei Methoden durchgeführt worden, nämlich: nach ABRAHAM u. MARMIER (Lille, Cosne), nach TINDAL-DE FRIESE (Saint Maur) und nach OTTO (Nizza). Die Ozonisierung

von Trinkwasser für Städte ist also eine vollendete Tatsache von höchster Bedeutung. — 2. Diese Methoden können nur auf klares W. Anwendung finden, d. h. a) direkt auf Quellwasser, welches sich nie trübt, trotzdem es oft verunreinigt wird (z. B. auf das W. für die Stadt Paris) und auf W. aus Seen; b) nach Filtrierung (wenigstens Vorfilterung) auf Quellwasser, welches sich trüben kann, und auch Flußwasser. — 3. Wenn auch die genannten Werke seit ihrer Inbetriebsetzung die erwarteten Ergebnisse geliefert haben, so kann doch nicht behauptet werden, daß diese Ergebnisse immer zufriedenstellend gewesen sind. Dadurch soll der Wert des Ozonisierungsverf. nicht herabgesetzt werden, doch wird es notwendig sein, bei der industriellen Herst. und Verwendung des Ozons folgende Punkte zu beachten:

a) Die Kontrolle der Apparate muß eine beständige sein, und zwar unter der Leitung eines verantwortlichen Ingenieurs; b) die Registrierapparate müssen ohne Unterbrechung arbeiten; c) die Ergebnisse sind durch häufige bakteriologische Analysen zu kontrollieren; d) die Kosten der Überwachung und Kontrolle sind nur für eine einigermaßen bedeutende Anlage erträglich. (Vorträge auf dem 14. Internat. Kongreß f. Hyg. u. Demograph. Berlin. Sept. 1907; L'Hygiène génér. et appl. **2.** 641—49. Nov. 1907. Lyon.) PROSKAUER.

Artur Luerssen, *Ein Fall von Flußverunreinigung durch die Abwässer einer Zellstoffabrik.* Vf. berichtet über einen Fall der Verunreinigung des Pregels durch die Abwässer einer Königsberger Zellstoffabrik nach richtiger Behandlung u. unter günstigen Verdünnungsverhältnissen. Die mit den Abwässern abgeführten Lignosulfitsubstanzen erwiesen sich bei der Unters. als die Ursache der Verschmutzung u. stinkenden Fäulnis des Pregelwassers. Es wurde die Abführung der Abläufe in die Kanalisation nach ihrer vorherigen Neutralisierung mit CaO oder anderen Chemikalien bis auf einen Säuregehalt der Abwässer von höchstens 0,06%, mit einer Temperatur im Sommer bis 40°, im Winter bis 35° und in einer bestimmten, stündlichen Menge gestattet. Die Ggw. der Lignosulfitstoffe in der Kanaljauche in der hier zu erwartenden Konzentration soll bei der Berieselung zu Mißständen keine Veranlassung geben. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **58.** 121—38. 1/11. 1907. Königsberg i. Pr. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

H. Wedding, *Der elektrische Induktionsofen nach dem System Röchling-Rodenhauser.* Vf. beschreibt den auf dem RÖCHLINGschen Eisen- und Stahlwerke in Völklingen in Betrieb befindlichen, von RÖCHLING und RODENHAUSER nach dem Prinzip des KJELLINschen Induktionsofens erfundenen und ausgeführten Ofen und seine technische Verwendung. Das Verf. eignet sich, wie alle *elektrischen Eisenschmelzverfahren*, lediglich zum Verfeinern des an sich fertigen Eisens. Es gestattet, die letzten Verunreinigungen aus dem Eisen zu entfernen, einen beliebigen Gehalt an Kohlenstoff und anderen Elementen einzuführen. Vor allem ersetzt es den Tiegelschmelzprozeß durch vollkommene Entgasung ohne dessen Nachteil, Silicium aus den Tiegelwänden aufzunehmen, zu teilen. (Stahl u. Eisen **27.** 1605—12. 6/11. 1907.) GROSCHUFF.

A. Schmid, *Beitrag zur Entschweflung des Eisens im Kjellinschen Induktionsofen.* Allgemein wird die intensive Entphosphorung, Entschweflung u. Entgasung des Metallbades in elektrischen Schmelzöfen den hohen Hitzegraden zugeschrieben, die eine starke Verflüssigung der Schlacke bewirken. Vom Vf. mit dem KJELLINschen Induktionsofen in Gurtnellen angestellte Verss. ergaben, daß der *im Eisen enthaltene Schwefel*, durch den Sauerstoff des Erzzuschlages oxydiert, als SO_2 entweicht. Da bei nicht elektrischen Stahlschmelzprozessen ein Entweichen von Schwefel bisher nicht beobachtet wurde, glaubt Vf., die auffallend starke Ent-

schweflung im KJELLINschen Ofen als eine spezifische Wrkg. der durch das Eisen gehenden Wechselströme (Zunahme der Reaktionsfähigkeit infolge „molekularer Erschütterung") betrachten zu können. Eine Bestätigung seiner Ansicht sieht Vf. darin, daß beim STASSANOschen Prozeß, bei welchem kein elektrischer Strom das Eisen durchfließt, keine nennenswerte Reinigung des Metallbades eintritt (cf. SACONNEY, Stahl u. Eisen **27**. 890). (Stahl u. Eisen **27**. 1613—15. 6/11. 1907. Zürich.) GROSCHUFF.

Bernhard Osann, *Der experimentelle Nachweis der Schachtzerstörung im Hochofen durch ausgeschiedenen Kohlenstoff.* Die Zerstörung der Schachtsteine eines Hochofens führte Vf. (Stahl u. Eisen **23**. 823; C. **1903**. II. 1218) auf *Kohlenstoffausscheidung aus dem Kohlenoxyd der Gichtgase* zurück. Vf. erhitzte stark eisenhaltiges Steinmaterial (Marke „Glenboig") bei 450—500° im CO-Strom; in einem Falle zeigten sich nach 4 Tagen die ersten Spuren der Rißbildung u. des Kohlenstoffs, nach denen die Zerstörung rascher weiter schritt, während in einem anderen Fall sich nach 17 Tagen nur eine geringe Wrkg. zeigte. In Übereinstimmung mit BAUR und GLAESSNER (Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 354; Stahl u. Eisen **1903**. 556; C. **1903**. I. 1110 und 1327) fand Vf., daß die Kohleausscheidung im Hochofen zwischen 300 und 650° stattfindet, und das Maximum derselben bei etwa 500° liegt. (Stahl u. Eisen **27**. 1626—28. 6/11. 1907. Clausthal. Eisenhüttenmännisches Inst. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

Josef v. Ehrenwerth, *Bestimmung der Menge und des Wärmeeffektes der Gichtgase von Eisenhochöfen.* (Vortrag auf der Versammlung des Iron and Steel Institutes in Wien.) Seit die Gichtgase Verwendung zum Betriebe von Gasmaschinen gefunden haben, ist es erforderlich, ihr Menge und ihre Wärmeleistung rasch bestimmen zu können. Vf. gibt für diese Bestst. die theoretischen Grundlagen und erläutert seine Ableitungen an einem Beispiele. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 545—46. 9/11. 1907. Leoben.) RÜHLE.

B. Majima und **S. Chō**, *Über einen Hauptbestandteil des japanischen Lackes.* (Vorläufige Mitteilung.) Der als widerstandsfähiges Anstreichmittel dienende *japanische Lack* (*Kiurushi*) enthält zu 60—80% *Urushinsäure* (79,65% C, 9,75% H); man isoliert sie aus dem Lack auf Grund ihrer Löslichkeit in A. Die S. ist nicht destillierbar, nicht krystallisierbar, auch krystallisierbare Derivate sind nicht aus ihr zu erhalten. Zur Reinigung behandelt man, nach MIYAMA, die durch absol. A. ausgezogene rohe Urushinsäure nach dem Abdestillieren des A. mit einer größeren Menge PAe.; nur der hierin l. Teil wird zur Unters. verwendet. Die Verschiedenheit der prozentischen Zus. bei Benutzung eines anderen Ausgangsmateriales oder Reinigungsverf. ist als Beweis für die Nichteinheitlichkeit der Substanz anzusehen. — Die alkoh. Lsg. der Urushinsäure reduziert Ag-Lsg.; Bleiessig erzeugt einen Nd.; $FeCl_3$ eine schwarzgrüne Färbung. Die gleiche Färbung liefert Alkali; an der Luft tritt leicht Oxydation ein; ferner sind Acetyl- und Benzoylderivate darstellbar. Alle diese Eigenschaften erinnern an diejenigen der mehrwertigen Phenole.

Bei der Trockendest. der Urushinsäure entstehen, neben sehr geringen Mengen CO_2 und Fettsäuren, verschiedene mehrwertige Phenole und KW-stoffe; die Anwesenheit von Methan, Hexan, Hexylen, Heptan, Heptylen, Octan, Octylen; $C_{14}H_{28}$, $C_{14}H_{16}$ u. Brenzcatechin wurde festgestellt. — Bei der Oxydation mit HNO_3 erhält man Korksäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure. — Durch Methylierung der Urushinsäure ergibt sich eine Substanz, die nicht mehr die phenolartigen Rkk. des Ausgangsmateriales zeigt und weder durch alkoh. KOH leicht verseift, noch durch HNO_3 leicht oxydiert wird. — Die Acetylierung gelingt sehr leicht und führt zu einem

Körper, der durch alkoh. KOH leicht verseifbar ist; doch stößt die Acetylbest. auf Schwierigkeiten, da die Urushinsäure selbst beim Erhitzen mit alkoh. KOH unter B. flüchtiger SS. verändert wird. — Auf Grund dieser Beobachtungen ziehen Vff. den Schluß, daß der größere Teil des O in der Urushinsäure als phenolisches Hydroxyl vorhanden ist, und ferner, daß die Substanz eine große KW-stoffgruppe enthält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4390—93. 9/11. [30/10.] 1907. Tokyo. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Adrien Guébhard, *Über das Verfahren der Farbenphotographie von A. und L. Lumière.* Auf Grund theoretischer Erwägungen empfiehlt Vf., die gläserne Schale der ersten Entw. von unten her zu belichten. Die Verwendung eines an violetten Strahlen armen Lichtes oder eines gelben Glases — die Schale selbst könnte aus gelbem Glase bestehen —, würde verhindern, daß die violetten Strahlen zu rasch und zu weit vordringen und es ermöglichen, den Verlauf der Umkehrung wie auf einer schwarzen Platte zu verfolgen. Wenn aber kein besonderes Gewicht auf diesen Vorteil gelegt wird, so kann diese nachträgliche Umkehrung der Lichtenergie durch eine vorherige trockene Einw. von der Rückseite der Platten her durch den gelben Schirm hindurch ersetzt werden. In allen Fällen wird diese vorherige Einw., wenn sie auf ein kurzes Minimum beschränkt wird, dazu beitragen, die Belichtungsdauer zu reduzieren und vielleicht sogar die Wichtigkeit des Objektivschirmes zu vermindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 792—95. [11/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Paul Krais, *Versuche mit Diastafor.* Für das *Entschlichten der Baumwolle* erweist sich eine *Diastaforlsg.* von $^3/_4$% als am günstigsten wirkend. Von den 12% vorhandener Schlichten werden durch sie ca. 10% entfernt; für den Rest ist eine h., 1—2%ig. NaOH erforderlich. Auf Grund seiner Verss. gibt Vf. Winke für die Arbeitsweise zur Erreichung vollständiger Entschlichtung. (Chem.-Ztg. **31**. 1160—61. 20/11. 1907.) JOST.

C. Neuberg, *Zur synthetischen Darstellung von optisch-aktivem Petroleum.* Vf. vermißt in der Veröffentlichung von LEWKOWITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4161; C. **1907**. II. 1814) jeden Hinweis auf seine eigenen Arbeiten über den gleichen Gegenstand (NEUBERG, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1907**. 451; C. **1907**. II. 265; vgl. auch ROSENBERG, Dissert. Münster 1907) und spricht den Verss. von LEWKOWITSCH und PICK nur geringe Bedeutung für das Problem der B. optisch-aktiven Erdöls aus drehenden Fettsäuren zu. Denn bei den heutigen ungeheuren Quantitäten optisch-aktiver Naphtha können nicht die kleinen Mengen präformierter drehender SS. einiger seltenen Pflanzenöle in Betracht kommen, sondern Stoffe, die allen Organismen der Fauna und Flora entstammen können, also insbesondere die aus den Proteinen niederer Organismen hervorgehenden und vom Vf. isolierten optisch-aktiven Fettsäuren. Aus dem gleichen Grunde sind vom Vf. (vgl. Biochem. Ztschr. **1**. 368; C. **1906**. II. 1132) ausgeführte Verss. über die B. von optisch-aktiven KW-stoffen aus einigen anderen speziellen Fetten, sowie aus Ricinusöl, Terpenen und Camphern für die eigentliche Petroleumfrage gegenstandslos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4477—78. 9/11. [28/10.] 1907. Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. d. Univ.) HAHN.

Hans Fahrenheim, *Mitteilungen über die Verwendung von Koksofengas und seine Heizwertkontrolle.* (Vortrag auf der Versammlung des Vereins der Gas-, Elektrizitäts- u. Wasserfachmänner Rheinlands u. Westfalens zu Arnsberg am 1/7. 1907.) Vf. bespricht die theoretischen Grundlagen des von ihm konstruierten App. zur

selbsttätigen Registrierung des jeweiligen Heizwertes von Koksofengas, wie auch von jedem anderen Gase. Seit Inbetriebnahme dieses App. gelingt es, schlechte Perioden des Koksofengases rechtzeitig zu erkennen, so daß dessen Verwendung als Zusatz zum Leuchtgase auch in großen Mengen technisch nicht mehr bedenklich erscheint. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1019—21. 9/11. 1907. Essen a. Ruhr. Städt. Gas- u. Wasserwerke.) RÜHLE.

Voß u. **Zinck**, *Mitteilungen über elektrische Metallfadenglühlampen und hängendes Gasglühlicht.* (Vorträge auf der Jahresversammlung des Vereins Sächsisch-Thüringischer Gas- u. Wasserfachmänner in Bautzen 1907.) I. **Voß**. Übersicht über die Entw. auf dem Gebiete der Industrie der elektrischen Glühlampen, über die Wirksamkeit der verschiedenen Lampen (Nernst-, Osmium-, Tantal-, Zirkon- und Wolframlampe) und ihre Kosten.

II. **Zinck**. Vergleich der Anlage- u. Betriebskosten von elektrischer und Gasbeleuchtung, insbesondere von Glühlicht; Besprechung der Schwierigkeiten, die sich der Konstruktion hängenden Gasglühlichtes entgegenstellten, und der Vorteile hinsichtlich der Wirksamkeit desselben gegenüber elektrischem Glühlicht. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 1022—26. 9/11. 1907.) RÜHLE.

C. Zenghelis, *Das Metall der alten Prägestempel.* Vf. hat einen aus der Zeit von 430—322 v. Chr. stammenden, aus Bronze bestehenden Prägestempel untersucht. Die Analyse deutete auf eine mittlere Zus. von 75 Tln. Cu und 25 Tln. Sn ohne Beimischung eines anderen Metalls. Aus der Reinheit der angewandten Metalle und der Zus. der Legierung, die für den genannten Zweck besonders gut geeignet ist, schließt Vf., daß die chemische und technische Metallurgie zu jenen alten Zeiten in großer Blüte gestanden hat. (Chem.-Ztg. **31**. 1116—17. 9/11. 1907.) BUSCH.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 188434 vom 4/3. 1906. [13/9. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der hochmolekularen Monojodfettsäuren.* Es wurde gefunden, daß die Ester der hochmolekularen *Monojodfettsäuren* wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzen. Sie können im Gegensatz zu den freien Jodfettsäuren zu subcutanen Einspritzungen benutzt werden. Vor den sog. Jodfetten weisen sie den Vorzug der geringeren Zähigkeit, größeren Haltbarkeit, Reinheit und der Abwesenheit von Chlor auf. Zur Darst. der neuen Ester verfährt man in der Weise, daß man die hochmolekularen Jodfettsäuren mit esterifizierenden Mitteln behandelt Hierbei findet eine Abspaltung von Jod nicht statt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Jodbehensäureäthylester* aus Jodbehensäure, A. und konz. Schwefelsäure, sowie von *Jodstearinsäureäthylester.* Der Jodbehensäureäthylester bildet weiße, etwas glänzende Kryställchen, F. 29°; der Jodstearinsäureäthylester ist ein hellgelbes Öl von schwach obstartigem Geruch.

Kl. 12o. Nr. 188702 vom 29/7. 1905. [13/9. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy-(1)-thionaphthen.* Das Verf. zur Darst. von *3 Oxy-(1)-thionaphthen* besteht darin, daß man die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* für sich oder in Ggw. von indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln auf höhere Temperatur erhitzt. Hierbei entsteht

unter Abspaltung von W. u. Kohlensäure direkt das 3-Oxy-(1)-thionaphthen. Aus dem Reaktionsprod. kann man durch trockene Dest. oder Dest. im Dampfstrom oder Extraktion das *3-Oxy-(1)-thionaphthen* gewinnen, welches dann zu dem Farbstoff (*Thioindigorot*) oxydiert werden kann.

Kl. 12o. Nr. 188703 vom 20/5. 1906. [13/9. 1907].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Borsäureborneolester.* Das Verf. zur Herst. von *Borsäureborneolester* besteht darin, daß man *Borneol* mit *Borsäure*, Borsäureanhydrid oder einem gemischten Anhydrid von Borsäure und einer organischen S. erhitzt. Der Ester bildet ein weißes, geschmackloses Pulver, das nur schwach nach Borneol riecht. Er hat die Zus. $B(OC_{10}H_{17})_3$. In Bzn., Bzl. und Ä. ist er sll., fast unl. in Äthyl- u. Methylalkohol. Bei längerem Stehen mit diesen Alkoholen zersetzt sich der Ester. Die ätzenden Eigenschaften des Borneols u. der Borsäure sind in dem Ester sehr stark gemildert.

Kl. 12o. Nr. 189036 vom 23/1. 1906. [11/9. 1907].

Paul Rosenberg, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aus Formaldehyd und Milchzucker.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Milchzucker* mit *Formaldehyd* in Ggw. von W. im Verhältnis von 1 Molekül zu mindestens 5 Molekülen vermischt, die konz. wss. Lsg. bei Temperaturen von 60 bis 70° im Vakuum eindampft und den Rückstand bei gleicher Temperatur trocknet. Das Prod. von der Zus. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O \cdot 5CH_2O$ riecht nicht nach Formaldehyd, ist im Gegensatz zu Milchzucker in A. l. Beim Erwärmen der alkoh. Lsg. auf 60—70° krystallisiert Milchzucker aus und Formaldehyd wird frei. Die Verb. spaltet auch im Organismus Formaldehyd ab, der im Blut und im Harn nachweisbar ist (vgl. ROSENBERG, Therapie der Gegenwart 1905. Nr. 8).

Kl. 12o. Nr. 189037 vom 24/10. 1906. [20/9. 1907].

A. Roesler, Dornach i. E., *Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Guajacol durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Salzsäure und Chlorzink.* Die Wrkg. der Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf aromatische *Phenole* und Phenoläther zur Herst. von *Oxyaldehyden* wird dadurch ungemein verstärkt, daß man die beiden SS. nicht direkt auf das in Lsg. befindliche Phenol zur Einw. bringt, sondern zuvor das gel. Phenol von Infusorienerde aufsaugen läßt und nun mit *Blausäure* und Salzsäure behandelt. Die Anlagerung von Blausäure und Salzsäure vollzieht sich binnen 48 Stunden. Bedingung hierzu ist, daß der aromatische Körper fl. oder gel. sei, da nur in diesen Fällen die Wrkg. der starken Oberflächenspannung in den Capillaren der Diatomeenporen, die auch wechselseitige Diffusion durch die feinsten Röhrchen und Räume bewirken, zur Geltung kommen kann. Während ohne Anwendung von *Kieselgur* die Überführung von *Guajacol* in *Vanillin* nicht gelingt, wird die Rk. durch Anwendung von Kieselgur in Ggw. von Chlorzink, Chloraluminium oder anderen Metallchloriden so gefördert, daß sie als technisch durchführbar gelten kann; man erzielt eine Ausbeute bis zu 70% der angewendeten Menge Guajacol.

Kl. 12o. Nr. 189178 vom 3/8. 1902. [7/9. 1907].

Walther Lang, Ems, *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Chinonen durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen, bezw. Kohlenwasserstoffseitenketten.* Das Verf. zur Darst. von *Aldehyden* und *Chinonen* durch Oxydation von *Kohlenwasserstoffen*, bezw. Kohlenwasserstoffseitenketten ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxydationsmittel *Manganoxydsalze* oder deren Doppelsalze unter Ausschluß

von Schwefelsäureanhydrid verwendet. Hierbei verfährt man zweckmäßig so, daß man dasselbe Mangansalzsäuregemisch abwechselnd elektrolytisch oxydiert und zur Oxydation verwendet und so durch eine gegebene Menge Manganverb. beliebige Mengen von KW-stoffen etc. oxydiert. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Benzaldehyd* aus *Toluol* durch Oxydation mit Ammoniummanganalaun, $Mn_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4$, sowie von *Chinon* aus *Bzl.* Ferner ist erwähnt die Oxydation von *Isoeugenol* zu *Vanillin*, von *Naphthalin* zu *Naphthochinon*, von *Anthracen* zu *Anthrachinon* und von *Phenanthren* zu *Phenanthrenchinon*. Der Ammoniummanganalaun wird gewonnen aus *Manganoammonsulfat*, $MnSO_4 \cdot {}^1/_2(NH_4)_2SO_4$, das in gelben Krystallen aus h. saurer Lsg. mit überschüssigem Ammoniumsulfat erhalten wird; mit k. W. zerfällt es in $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot aq$ und $MnSO_4 \cdot aq$.

Kl. 12o. Nr. 189252 vom 27/7. 1905. [11/10. 1907].

Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäure.* Es wurde gefunden, daß sich *Salicylaldehyd* mit *Cyanessigsäure* zu gleichen Molekülen in wss. Lsg. und in Ggw. von Alkali glatt u. quantitativ zu *o-Oxybenzylidencyanessigsäure* kondensiert und letztere beim Kochen mit Mineralsäuren ebenso glatt in *Cumarincarbonsäure* übergeht:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CHO} + CH_2{<}^{CN}_{CO_2H} = C_6H_4{<}^{OH}_{CH:C{<}^{CN}_{CO_2H}}$$

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CH:C{<}^{CN}_{CO_2H}} + H_2O + HCl = C_6H_4{<}^{O-CO}_{CH:C\cdot CO_2H} + NH_4Cl.$$

Kl. 12o. Nr. 189261 vom 17/1. 1906. [9/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 184635 vom 5/9. 1905; frühere Zus.-Patt. 185933 u. 187684; vgl. C. **1907**. II. 2000.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid.* Nach dem Verf. des Hauptpatentes werden *Pinenhydrochlorid* und *-bromid* mittels fettsaurer Salze von Schwermetallen in einer Lsg. der betreffenden Fettsäure mit oder ohne Zusatz von Chlorzink direkt in die entsprechenden Fettsäureester des *Isoborneols* übergeführt. Statt der Schwermetallsalze kann man noch besser die fettsauren Salze des Magnesiums oder der Erdmetalle anwenden; ein Zusatz von Chlorzink ist hierbei erforderlich; bei Weglassung des Chlorzinks bleibt das Pinenhydrochlorid unverändert. — Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Isobornylacetat* durch Kochen von Pinenhydrochlorid mit Eg., Chlorzink und Magnesiumoxyd oder Aluminiumhydroxyd.

Kl. 12p. Nr. 188435 vom 28/3. 1906. [11/9. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Silberverbindungen der Nucleinsäuren und deren Formaldehydderivate.* Fügt man zu der Lsg. eines nucleinsauren Salzes allmählich eine Silbersalzlsg., so wird das an der Einfallstelle sich ausscheidende nucleinsaure Silber von überschüssigem, nucleinsaurem Salz wieder gelöst, bis eine bestimmte Grenze erreicht ist, bei deren Überschreitung das ausfallende Silbersalz sich nicht mehr löst. Diese Grenze liegt für *Hefenucleinsäure* bei einem Gehalt von ungefähr 10% Silber. Es wurde nun gefunden, daß man bedeutend höherprozentige Verbb. aus *Nucleinsäuren* oder den Formaldehydverbb. der Nucleinsäuren dadurch herstellen kann, daß man, über die oben erwähnte Grenze der Lösungsfähigkeit der

Silberverb. hinausgehend, die durch die Einw. von Silbersalzlsgg. auf Salze der Nucleinsäuren oder deren Formaldehydderivate erhältlichen ausgefällten Silberverbb. mit wasserl. Salzen behandelt, wodurch wieder Lsg. erfolgt, aus der die Körper in geeigneter Weise isoliert werden können. Es wird z. B. in folgender Weise verfahren: Man versetzt die konz. Lsg. eines nucleinsauren Salzes oder die entsprechende Formaldehydnucleinverb. so lange mit einer Silbersalzlsg., bis ein dicker Brei von ausgeschiedenem Silbersalz entsteht. Zu diesem Gemenge fügt man nun nach und nach die Lsg. eines Neutralsalzes, wie z. B. Chlornatrium, Bromkalium, Natriumacetat etc., hinzu, bis eine klare Lsg. entsteht, und scheidet daraus die Silberverb. in geeigneter Weise, z. B. durch Fällen mit A. oder durch Eindampfen der Lsg. im Vakuum, ab. Zur Darst. der neuen Körper können die wasserl. Salze der *Nucleinsäuren* beliebiger Herkunft (z. B. aus Hefe, Thymus, Sperma etc.) oder deren *Formaldehydderivate* verwendet werden, ebenso sind für das Verf. alle wasserl. *Silbersalze* verwendbar. Zur Lsg. der ausgeschiedenen Silbersalze können alle wasserl. Alkali- oder Erdalkalisalze organischer oder anorganischer Säuren benutzt werden. Eine Verunreinigung der neuen Silberverbb. mit überschüssigem unl. Silbersalz kann leicht dadurch vermieden werden, daß man event. entstandene unl. Silberverbb., wie z. B. Chlorsilber, vor dem Isolieren der *Silbernucleinverb.* abfiltriert. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von Präparaten die 22 bis 23% Silber enthalten.

Kl. 12p. **Nr. 188436** vom 6/5. 1906. [10/9. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen, Analogen und Derivaten.* In dem französischen Pat. 310599 (RITTER, Renseignements spéciaux **14**. 2. Nr. 87) ist ein Verf. beschrieben, nach welchem aus Phenylglycin zunächst das Chlorid dargestellt und aus diesem nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. durch Behandlung mit Aluminiumchlorid unter Austritt von Salzsäure Indoxyl gewonnen werden soll. Beiläufig ist dort noch erwähnt, daß man bei der gleichen Arbeitsweise auch acetyliertes Phenylglycinkalium verwenden, dieses in das Chlorid überführen und das letztere dann weiter behandeln könne. Arbeitet man indessen nach den Angaben des genannten Patents, so ist es nicht möglich, *Indoxyl*, bezw. *Indigo* zu erhalten. Es hat sich nun gezeigt, daß sich der Ringschluß zu *Indoxyl* leicht bewirken läßt, wenn man statt des Chlorids des Phenylglycins, bezw. seines Acetylderivats das *Acetylphenylglycin* selbst, bezw. dessen Homologe, Analoge oder Derivate (Salze, Ester usw.) verwendet und diese Körper mit Aluminiumchlorid (bezw. -bromid oder -jodid) behandelt. Die Kondensation wird vorteilhaft bei Luftabschluß vorgenommen, also entweder im Strom eines indifferenten Gases, wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd usw., oder im Vakuum.

Kl. 12p. **Nr. 188815** vom 30/9. 1905. [6/9. 1907].

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Borsäuresalzen des Hexamethylentetramins.* Mischt man *Borsäure* u. *Hexamethylentetramin* innig zusammen, so verwandelt sich das Gemenge in eine krümliche, feuchte M.; hierbei erfolgt unter Wasseraustritt die B. borsaurer Salze des Hexamethylentetramins, und zwar tritt für je 1 Mol. Borsäure 1 Mol. W. aus. Das gebildete W. entweicht zum großen Teil schon beim Liegen an trockner Luft, vollständig beim Erhitzen der Salze auf etwa 60°, und man kann so die trocknen Borate des Hexamethylentetramins auf einfache Weise gewinnen. Außer durch Verreiben der Komponenten und Entfernen des ausgeschiedenen W. können Borsäureverbb. des Hexamethylentetramins auch durch Vereinigen geeigneter Lsgg. der Komponenten erhalten werden. Löst man z. B. Borsäure in h. A. und fügt etwas mehr als die

äquivalente Menge Hexamethylentetramin hinzu, so geht letzteres, welches für sich allein in A. nur swl. ist, fast vollkommen in Lsg., u. aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten *Hexamethylentetraminborat* in farblosen Krystallen aus. Man kann fernerhin durch langsames Verdunsten einer wss. Lsg. von Hexamethylentetramin und Borsäure Krystalle von der Zus. eines Hexamethylentetramintriborats erhalten. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Hexamethylentetraminmonoborat*, $HBO_2 \cdot (CH_2)_6N_4$, *Hexamethylentetramindiborat*, $(HBO_2)_2(CH_2)_6N_4$, und von *Hexamethylentetramintriborat*, $(HBO_2)_3(CH_2)_6N_4$. Den Prodd. läßt sich durch A. keine freie Borsäure entziehen, sie geben erst nach Zusatz von Schwefelsäure mit A. die grüne Borsäureflamme. Die Hexamethylentetraminborate bilden fast neutral, bezw. sehr schwach sauer reagierende farblose Krystallpulver, die in W. ll., in A. wl. und in Ä. unl. sind; sie besitzen antiseptische Eigenschaften.

Kl. 12p. **Nr. 189021** vom 31/5. 1903. [5/9. 1907].

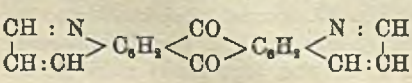
Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.* Das Verf. zur Darst. von *Indoxyl* u. dessen Homologen aus den entsprechenden aromatischen *Glycinen* durch Erhitzen mit Alkalihydroxyden in Ggw. von Alkalimetallen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. bei vermindertem Druck ausführt. Durch die Anwendung des Vakuums wird die Ausbeute beträchtlich erhöht.

Kl. 12p. **Nr. 189076** vom 2/10. 1903. [5/9. 1907].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von C,C-Dialkylbarbitursäuren aus den entsprechenden Dialkylmalonylguanidinen.* Das Verf. zur Darst. von C,C-Dialkylbarbitursäuren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Dialkylmalonsäureester mit Guanidin oder von Monoalkylmalonsäureester mit Guanidin u. folgende Alkylierung erhältlichen *Dialkylmalonylguanidine* (*5-Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidine*) mit Nitriten in saurer Lsg. behandelt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *C,C-Diäthylbarbitursäure* aus *C,C-Diäthylmalonylguanidin* (hergestellt in der Weise, daß man entweder auf Diäthylmalonsäureester Guanidinrhodanat und Natriumalkoholat einwirken läßt, oder daß man zunächst vom Monoäthylmalonsäureester ausgeht, diesen mit Guanidinrhodanat und Natriumalkoholat kondensiert und alsdann die zweite Äthylgruppe einführt), sowie von *Dimethylbarbitursäure* aus *Dimethylmalonylguanidin* (in analoger Weise hergestellt wie die Diäthylverb.).

Kl. 12p. **Nr. 189234** vom 31/1. 1905. [11/9. 1907.]

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von nicht hydroxylierten Chinolinderivaten der Anthrachinonreihe.* Es wurde gefunden, daß bei der Kondensation der *α-Aminoanthrachinone* mit *Glycerin* in Ggw. geeigneter Oxydationsmittel, wie Nitrobenzolsulfosäure, durch Schwefelsäure von 60° Bé. neue *Chinolinderivate* gewonnen werden. Die neuen Prodd. sind infolge ihrer starken Basizität wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. von basischen Farbstoffen der Anthrachinonreihe. Aus *1-Aminoanthrachinon* gewinnt man in der angegebenen Weise *Anthrachinon-1-chinolin*, hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), schwach bräunlich gefärbte Warzen (aus Bzl. oder Xylol); F. 169°; in verd. Mineralsäuren sll.; Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach gelb. Ferner enthält die Patentschrift ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Anthrachinon-1,5-dichinolin* aus *1,5-Diaminoanthrachinon;* es hat nebenstehende Zus. und ist in freiem Zustande fast farblos; F. 342°; unl. in W., ll. in



verd. Salzsäure oder Schwefelsäure; Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach gelb. Das Nitrat krystallisiert in gelben Nadeln.

Kl. 15k. Nr. 189488 vom 1/4. 1905. [8/10. 1907].

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung katatypischer Bilder durch Abdruck eines mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten Originals.* Das bisherige *katatypische Vervielfältigungsverf.*, bei welchem das mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte Original gegen ein Papier o. dgl. gepreßt u. der unsichtbare Abdruck dadurch sichtbar gemacht wird, daß aus einem Entwicklerbade auf dem Bilde färbende Stoffe niedergeschlagen werden, wird nun dahin vereinfacht, daß der Abdruck durch Übertragung des *Wasserstoffsuperoxyds* auf eine Druckfläche bewirkt wird, welche nicht, wie nach Pat. 147131 (vgl. C. 1904. I. 230) mit dem sich schon leicht an der Luft oxydierenden Ferroammoniumsulfat, sondern mit einem haltbaren *Manganosalz* imprägniert ist (z. B. mit *Manganochlorid* getränktes u. getrocknetes Gelatinepapier) u. daß darauf durch Behandlung mit einem einfachen Entwickler, z. B. *Ammmoniak* mit oder ohne Zusatz eines *Ammoniumsalzes*, das Bild hervorgerufen wird. Neben der größeren Einfachheit gewährt das neue Verf. auch noch den Vorteil, daß das Abschwimmen der Reaktionsprodd., das andernfalls leicht eintritt, fast gänzlich vermieden wird.

Kl. 15k. Nr. 189489 vom 1/4. 1905. [8/10. 1907].

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung katatypischer Bilder durch Abdruck eines mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten Originals.* Anstatt mit Manganosalzen wie nach vorst. Pat. 189488 mit Manganosalz und nach Pat. 147131 mit Ferroammoniumsulfat wird nun das katatypische Kopierpapier, insbesondere ein haltbares *Positivpapier für katatypische Zwecke*, durch Tränken von Gelatinepapier mit *Kobaltosalz*lsg. (z. B. Kobaltoacetat, Kobaltosulfat, Kobaltochlorid) hergestellt. Das Bild erscheint sodann beim Anpressen des mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten katatypischen Negativs, ohne daß eine Entw. notwendig ist. Ein Zusatz des Alkalisalzes einer schwachen S. zu den Kobaltosalzen ist für die Herst. des Bildes, welches gewünschtenfalls durch Behandeln mit Ammoniak, Natronlauge oder anderen alkal. reagierenden Bädern verstärkt werden kann, vorteilhaft. Man kann auf diese Weise auch *Gummidruck-* u. *Pigmentpapier* herstellen, indem man dem Gemisch von Gummi oder Gelatine mit Farbe die erwähnten Kobalto- u. Alkalisalze zusetzt. Durch die Einw. des Wasserstoffsuperoxyds wird dann an den betreffenden Stellen durch die Oxydationsprodd. der Gummi oder die Gelatine unl. in w. W. gemacht.

Kl. 17g. Nr. 190958 vom 29/7. 1906. [31/10. 1907].

Rudolf Mewes, Berlin, *Verfahren zur Abscheidung schwerflüssiger Gase aus Gemischen mit leichter verflüssigbaren Gasen.* Das neue Verf., welches insbesondere zu Abscheidung des *Wasserstoffs* u. *Kohlenoxyds* aus dem *Wassergase*, um die den Heizwert vermindernde *Kohlensäure* vollständig zu entfernen, geeignet ist, aber auch zur Trennung anderer Gasgemische, wie z. B. zur Abtrennung des *Chlors* vom Stickstoff beim *Deaconverf.* verwendet werden kann, ist dadurch gekennzeichnet, daß die leichter verflüssigbaren Bestandteile unter geeignetem Druck u. Abfuhr der Kompressions- und Verflüssigungswärme durch künstliche Kühlmittel oder gewöhnliches Kühlwasser mittels Flüssigkeitsabscheider von den in Gasform bleibenden Bestandteilen des Gemisches nach irgend einem bekannten Verf. zunächst getrennt werden, worauf die gasförmig gebliebenen Prodd. sowohl wie auch die abgeschiedenen Fll., ohne sie wie bisher im Gegenstrom zum gespannten Gasgemisch zurückzuführen, gesondert für sich unter möglichst großer Wärmezufuhr in Arbeitszylindern zur

Leistung mechanischer Arbeit, insbesondere aber zur Kompression des zu trennenden Gasgemisches mit verwendet werden. Dabei kann die bei der Herst. der zu trennenden Gasgemische (Wassergas etc.) etwa sich ergebende *Abhitze* zur Beheizung der getrennten Bestandteile der Gasgemische ausgenutzt und an Brennstoff sowohl wie an Kühlwasser gespart werden.

Kl. 18a. Nr. 189338 vom 15/12. 1905. [28/9. 1907].

Valentin Landsberg, Breslau, *Verfahren zum Reinigen oder Anreichern minderwertiger Eisenerze unter Gewinnung von Nebenerzeugnissen.* Um durch organische Beimengungen verunreinigte, mulmige, bezw. kleinstückige Erze, wie *Brauneisenstein, Toneisenstein, Rasenerz* etc., für den Hochofenprozeß geeignet zu machen und gleichzeitig die Kosten dieses Verf. möglichst durch Gewinnung von Nebenprodd. zu decken, werden nun solche Erze ungetrocknet, d. h. im naturfeuchten Zustande, der trockenen Dest. in einer Wasserdampfatmosphäre unterworfen, wobei also letztere durch den eigenen Gehalt des Erzes an W., und zwar bei verhältnismäßig niederer Temperatur (etwa 300—500°) erzeugt wird, und Ammoniakverluste, welche durch das bisher übliche, dem Destillationsprozeß vorangehende Trocknen der Erze veranlaßt wurden, vermieden werden. Das bei dem Destillationsprozeß sich ergebende *Ammoniak* wird zweckmäßig sofort auf *Ammoniumsulfat* verarbeitet. Die so vorbehandelten und nunmehr völlig pulverförmigen Erze werden dann noch durch magnetische Aufbereitung oder durch Schlämmen von der Gangart befreit und dann vorteilhaft durch Mischung mit Kalk (Ätzkalk), Brikettieren und Behandeln mit kohlensäurehaltigen Gasen (Rauchgasen) in ein für die Beschickung des Hochofens sehr geeignetes, festes Erzeugnis übergeführt. Durch den Ertrag aus dem gewonnenen Ammoniumsulfat werden die Kosten für die Anreicherung der armen Erze aufgebracht und ihre Verhüttung lohnend gemacht.

Kl. 18a. Nr. 191020 vom 11/4. 1906. [31/10. 1907].

Friedrich Wilhelm Dünkelberg, Wiesbaden, *Verfahren zur Herstellung von geformten und gesinterten Briketts aus einem Gemisch von Erz, Sintermittel und Melasse.* Um eine für den Hochofenprozeß genügende Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit der Eisenbriketts zu erzielen, muß durch billige, leicht fl. werdende Zuschläge eine Sinterung der Erze durch entsprechende Hitzegrade vor ihrer Verhüttung herbeigeführt werden. Als ein solcher Zuschlag wird nun ein *Gemisch von Kieselgur und Kainit* verwendet; die sich daraus in der Hitze bildenden Silicate verkitten dann die *mulmigen Erze* und den *Gichtstaub*, wodurch die erforderliche Festigkeit der Briketts erzielt wird. Zur leichteren Vermischung der Erze mit dem Zuschlag wird verd. *Melasse*, deren Kaligehalt die Sinterung befördert, zugegeben, worauf die Mischung in Briketts gepreßt wird, die man dann noch, ehe sie in stärkeren Hitzegraden der Sinterung unterworfen werden, trocknet.

Kl. 18b. Nr. 190170 vom 6/6. 1905. [19/10. 1907].

Alexander Faddeeff und **Hermann Katterfeld**, Jekaterinburg, Rußl., *Verfahren zum Feinen oder Frischen von flüssigem Roheisen mittels flüssiger Oxydationsmittel (geschmolzenes Eisenerz, geschmolzener Hammerschlag o. dgl.).* Um bei diesem bekannten Verf. die Lebhaftigkeit der Reaktion zu regeln, wird nun das geschmolzene Oxydationsmittel in dünnem Strahl zum geschmolzenen Roheisen gegossen, wobei die Möglichkeit besteht, sowohl das Roheisen, als auch das Oxydationsmittel zu überhitzen. Auch hat man durch entsprechende Zus. sowohl, als auch durch den geregelten Zufluß des geschmolzenen Oxydationsmittels zu dem Roheisen das *Feinen* oder *Frischen* des Roheisens bis zu dem ge-

wünschten Grade vollkommen in der Hand und ist in der Lage, in vieler Beziehung wirtschaftlich und vorteilhaft zu arbeiten.

Kl. 21a. Nr. 191834 vom 1/1. 1907. [8/10. 1907].

Ernst Ruhmer, Berlin, *Vorrichtung, um die Länge eines elektrischen Lichtbogens dauernd konstant zu erhalten.* Diese neue Vorrichtung ist im Vergleich zu den bekannten im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß eine sich aus dem Abbrand der Elektroden ergebende Längenänderung des Lichtbogens dadurch vermieden wird, daß die dem Abbrand unterworfene Elektrode (bezw. Elektroden) aus einem beliebig langen, massiven oder hohlen Draht besteht, der sich mit großer Geschwindigkeit in zum Lichtbogen senkrechter Richtung bewegt, so daß der, bezw. die Fußpunkte des Lichtbogens stets auf neuen Teilen des Drahtes (bezw. der Drähte) liegen und dieser selbst nicht wie bisher von den jeweiligen Elektrodenendpunkten, sondern von stets neuen Punkten der Elektrodenseitenflächen ausgeht.

Kl. 21b. Nr. 189155 vom 12/7. 1905. [16/9. 1907].

Rudolf Wagner, Stettin, und **Hans Trede**, Essen a. d. Ruhr, *Aus Bändern oder Drähten bestehendes Thermoelement.* Dieses aus Bändern oder Drähten bestehende *Thermoelement* ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Ausschaltung von verlustbringenden Sekundärströmen, Erzielung größtmöglicher elektrisch wirksamer Kontaktfläche, bezw. thermisch wirksamer Oberfläche, sowie allseitiger intensiver Heizung u. Kühlung der letzteren die Brückenverbindung der thermoelektrisch verschiedene Komponenten bei Bandform der Elektroden aus zahlreichen, ganz kurzen Draht- oder Rohrabschnitten und bei Drahtreihenform der Elektroden aus einem schmalen, mit kleinen Stulpen versehenen Bande besteht. Zur weiteren Vermehrung der thermischwirksamen Fläche kann die Oberfläche der Elektroden und der Brückenverbindungen auch noch eine Riffelung oder Rauhung erhalten.

Kl. 21b. Nr. 190885 vom 30/8. 1905. [16/9. 1907].

Henry Alexander, Berlin, *Thermosäule, bei welcher die Zwischenräume zwischen den die Elemente bildenden, ringförmig angeordneten Metallstreifen durch Isoliermasse ausgefüllt sind.* Bei dieser die Wärmequelle in üblicher Weise schornsteinartig umgebenden Säule sind nun die die Elemente bildenden Metallstreifen ihrer Hauptausdehnung nach aufrecht u. parallel zur Flammenachse gestellt u. die Z-förmig nach innen (in dem Heizraum) und nach außen (in die freie Luft) abgebogenen Enden bilden die Lötstellen. Hierdurch werden die k. und die h. Lötstellen bei gegebener Dicke der Isoliermasse weiter aneinander gerückt, als wenn die Streifen gerade durch die Isoliermasse hindurchgeführt sind, infolgedessen ein Temperaturausgleich zwischen den beiden Lötstellen, der die elektromotorische Kraft herabsetzen würde, erschwert wird, ohne daß für die Aufstellung der Thermobatterie eine größere Grundfläche erforderlich würde.

Kl. 21b. Nr. 191305 vom 22/6. 1906. [2/10. 1907].

Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner, Stockholm, *Material für die Träger der wirksamen Masse, sowie für das Gefäß und die Kontaktvorrichtungen von Sammlern mit unveränderlichem, alkalischem Elektrolyten.* Dieses einen Ersatz des sonst verwendeten, teuren Nickels bildende Material besteht aus *Legierungen des Nickels mit anderen Metallen* (z. B. Kupfer, Eisen, Zink, Zinn), wobei jedoch solche Metalle, deren Sauerstoffverbb. in Alkali l. sind, wie Zink, Zinn, falls sie überhaupt einen Bestandteil der Legierung bilden, nur in geringer Menge zugesetzt werden.

Kl. 21b. Nr. 192675 vom 25/11. 1906. [29/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 159393 vom 7/6. 1903; vgl. C. **1905.** I. 1061.)

Max Roloff u. **Harry Wehrlin**, Hagen i. W., *Verfahren zur Herstellung der in der Nickelelektrode gemäß Pat. 159393 enthaltenen wirksamen Nickelverbindung.* Um die die positive Elektrode des Hauptpat. bildende Nickelverb. billiger und frei von unl. Verbb. fremder Metalle zu erhalten, werden nun Nickellsgg. mittels Alkalien oder durch Elektrolyse in Ggw. sehr geringer, zur Oxydation des entstehenden *Nickeloxydulhydrats* bei weitem nicht ausreichender, als Katalysatoren an Stelle der bisher verwendeten Silbersalze dienender Mengen von *Persulfat* oder *Hypochlorit* (etwa $^1/_{100}$ g-Molekül auf 1 g-Atom Nickel) gefällt, oder gewöhnliches grünes Nickeloxydulhydrat wird mit Lsgg. derartig geringer Mengen von Persulfat oder Hypochlorit behandelt.

Kl. 21f. Nr. 190795 vom 18/4. 1906. [13/9. 1907].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Glühkörper für Leucht- und Heizzwecke aus schwer schmelzbaren Metallen der fünften und sechsten Gruppe mit oxydischem Zusatze.* Um den Widerstand der zur Herst. von elektrischen Glühfäden dienenden schwer schmelzbaren *Metalle der fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems* zu erhöhen, werden nun solche Oxyde zugesetzt, welche bei höchster Weißglut im Vakuum durch den elektrischen Strom nicht zers. werden, wie *Yttriumoxyd* oder andere Oxyde der seltenen Erdmetalle von außerordentlich großer chemischer Verwandtschaft zum Sauerstoff oder *Tantaloxyd* oder Gemische dieser Oxyde. Solche Oxyde sind außer dem Yttriumoxyd besonders die des *Ytterbiums*, *Erbiums* und *Gadoliniums.*

Kl. 21f. Nr. 190797 vom 15/11. 1906. [14/9. 1907].

Erwin Langer, San Vincente de Castellet, Spanien, *Verfahren zur Herstellung von Bogenlichtkohlen mit Zusatz von lichtgebenden und flammenbogenfärbenden Salzen.* Um einen ruhigen und flimmerfreien Flammenbogen zu erzielen, werden nun nur noch solche *lichtgebenden und färbenden Salze* verwendet, welche zwecks Erzielung von möglichst feiner Verteilung und von Gas- und Hydratwasserfreiheit als *Verdampfungsprodukte eines elektrischen Lichtbogens oder Ofens* gewonnen worden sind.

Kl. 21f. Nr. 190798 vom 12/4. 1907. [13/9. 1907].

Gebrüder Siemens & Co., Charlottenburg, *Metalladerkohle.* Um Korrosionen durch innere elektrolytische Vorgänge zwischen Metallader und der Kohle zu verhindern, wird nun die *Metallader* mit einem Metallüberzug versehen, welcher sich zum Metall der Ader elektronegativ verhält, indem z. B. die Zinkdrähte (Metalladern) mit einem leichten Nd. von Kupfer, Nickel, Silber oder Gold überzogen werden.

Kl. 21f. Nr. 191883 vom 6/2. 1906. [10/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 184379 vom 9/6. 1905; vgl. C. **1907.** II. 761.)

Wolfram-Lampen Aktien-Gesellschaft, Augsburg, *Ausführungsform des Verfahrens nach Pat. 184379 zur Herstellung von Glühfäden aus Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle.* An Stelle reiner Kohlenfäden werden nun Fäden aus wolframhaltiger, bezw. molybdänhaltiger Kohle mit Wolfram, bezw. Molybdän überzogen und sodann im Sinne des Hauptpatents zu reinen Metallfäden verarbeitet.

Kl. 21f. Nr. 192290 vom 27/7. 1905. [15/10. 1907].
(Der diesem Patent zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der österreichischen Patentanm. vom 22/2. 1905 gewährt.)

Hans Kužel, Baden bei Wien, *Verfahren zur Erhöhung des elektrischen Lei-*

tungswiderstandes von Metallen, insbesondere von Glühkörpern aus schwer schmelzbaren Metallen für elektrische Glühlampen. Die Erhöhung des elektrischen Leitungswiderstandes wird nun dadurch erzielt, daß die *Glühkörper aus schwer schmelzbaren Metallen*, wie Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Platin, Osmium, Iridium oder Legierungen derselben mit nur so viel *Bor*, *Silicium*, *Kohlenstoff* oder Gemischen derselben oder in der Hitze unter Abscheidung dieser Stoffe zersetzbaren Verbb. zusammengebracht u. auf Weißgluht erhitzt werden, daß die B. von Überzügen vermieden wird, vielmehr die genannten Stoffe in den betr. Metallen in Form fester Lsgg. verteilt sind. Vorteilhaft werden die Glühkörper aus im kolloidalen Zustande befindlichen Metallen gefertigt und diese dann in einer Atmosphäre, die aus gasförmigen oder dampfförmigen, bei hoher Temperatur Bor, Silicium oder Kohlenstoff oder Gemische derselben abspaltenden Verbb. dieser Stoffe besteht und auch indifferente Gase, z. B. Wasserstoff, enthalten kann, erhitzt.

Kl. 21f. Nr. 192721 vom 11/9. 1906. [29/10. 1907].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Elektrode für Bogenlampen aus in kaltem Zustande nichtleitenden Metalloxyden.* Um das Wiederentzünden der Lampe zu erleichtern, bezw. zu sichern, werden nun den nichtleitenden Metalloxyden, welche in pulverförmigem Zustande in eine Metallröhre gepreßt sind u. so die Elektrode bilden, Metalle in feiner Verteilung zugesetzt; so werden z. B. einer Elektrode aus 95—30% Titanoxyd 5—70% metallisches Eisen zugesetzt.

Kl. 21g. Nr. 192294 vom 8/1. 1907. [26/10. 1907.]

Gottwald Schwarz, Wien, *Prüfzelle zur Bestimmung der Intensität der Röntgenstrahlen.* Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß *Ammoniumoxalatsublimatmischung* bei Bestrahlung mit *Röntgenstrahlen* einen weißen Nd. ausfallen läßt, der (durch Messung sei es der entstandenen Trübung, sei es des Gewichts oder der Höhe des Nd.) ein Maß der durch die Röntgenstrahlen geleisteten chemischen Arbeit gibt.

Kl. 21h. Nr. 192343 vom 11/1. 1906. [23/10. 1907].

Kristian Birkeland u. **Samuel Eyde**, Christiania, *Strahlungsofen für metallurgische und ähnliche Zwecke.* Dieser mit *Birkelandscher Scheibenflamme* arbeitende *elektrische Strahlungsofen* ist dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb zweier diametral gerichteter Elektroden, zwischen denen die BIRKELANDsche Scheibe in bekannter Weise erzeugt wird, der Herd derart zentrisch angeordnet ist, daß das im Herd zu behandelnde Material, um eine Berührung des Herdinhalts mit den Elektroden, sowie eine Beschädigung der letzteren bei der Beschickung des Herdes zu verhüten, sich in dem Bereich der von den Elektrodenspitzen entfernteren Teile der Flammenscheibe befindet. Dabei ist der Schmelzraum ringförmig gestaltet, und die zur Erzeugung des Magnetfeldes dienenden Vorrichtungen sind derart unsymmetrisch zur Flammenscheibe angeordnet, daß diese eine dem Herde angepaßte, mehr oder weniger gewölbte Form erhält. Ferner kann der Schmelzraum aus einem ringförmigen Sumpf und einem außerhalb oder innerhalb des letzteren, sich treppenförmig erhebenden Herd zusammengesetzt sein. Ist der Treppenherd außerhalb des Sumpfes angeordnet, so wird vorteilhaft ein *pulsierendes Magnetfeld* angewendet, um der Flammenscheibe eine vibrierende Bewegung zu erteilen, so daß deren peripherischer Teil den Treppenrost über dessen ganze Höhe bestreicht.

Kl. 21h. Nr. 192435 vom 1/5. 1906. [23/10. 1907].

Herman Lewis Hartenstein, Constantine, V. St. A., *Elektrischer Schmelzofen*

mit zwischen verschiebbaren Wandungsteilen eingeführten, verstellbaren Elektroden. Um eine möglichst vielseitige Verstellbarkeit der Elektroden zu erzielen, sind die letzteren zwischen den verschiebbaren und gegeneinander abgedichteten Wandungsteilen eingeführt, wobei diese verschiebbaren Wandungsplatten derartig gelenkig aneinander gereiht sind, daß sie faltenförmig zusammengeschoben werden können.

Kl. 22f. Nr. 189023 vom 30/11. 1905. [12/10. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farblacken.* Diese Farblacke werden erhalten, indem der durch Vereinigung von diazotierter *o-Aminobenzoesäure* mit *β-Naphthol* entstehende Farbstoff in geeigneter Weise zu Lacken verarbeitet wird; dieselben besitzen hervorragende Lichtechtheit, absol. Wasser- und Spiritusechtheit u. sind völlig alkali- u. kalkecht. Sie zeichnen sich ferner durch sehr reinen Ton und vorzügliche Deckkraft in Öl vorteilhaft aus. Im auffallenden Lichte betrachtet, wenn in Öl in nicht zu dünner Schicht gestrichen oder gedruckt, erscheinen die Lackfarben, besonders die mit Chlorbarium hergestellten, in leuchtendem Scharlach, im durchfallenden Lichte betrachtet, wenn in dünner Schicht gestrichen oder auf weißem Untergrunde dünn gedruckt, also im Halbton, in sehr reinem Blaurot.

Kl. 22f. Nr. 189269 vom 9/4. 1907. [28/9. 1907].

C. Knueppel, Tempelhof-Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Körperfarben.* Um Körperfarben, wie *Farblacke* (*Chrom-Zinkgelb* u. dgl.), die auf dem Wege der Fällung gewonnen werden, in äußerst fein verteiltem Zustande zu erhalten, also in einer Form, welche bezüglich der Deckfähigkeit, sowie der Lebhaftigkeit und Reinheit des Tons etc. die günstigsten Bedingungen einschließt, werden nun die zur Fällung dienenden Salzlsgg. durch ein senkrechtes, unten in ein horizontales Kreuz auslaufendes und in die zu fällende Fl. eintauchendes, mit Öffnungen versehenes Rohr mittels eines kontinuierlichen Luftstromes eingeblasen. Auch kann zur Erhöhung der feinen Verteilung gleichzeitig mit der in den Fällbehälter einzuführenden Salzlsg. eine Lsg. von *Olein* in A. eingeführt werden.

Kl. 22f. Nr. 189944 vom 13/12. 1905. [17/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 182221 vom 17/9. 1905; vgl. C. **1907**. I. 1764.)

Peter Fireman, Braddock Heights, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von als Druckfarbe verwendbaren Eisenoxyduloxydverbindungen.* Brauchbare *Eisenoxyduloxydverbindungen* (*Ferro-Ferrioxyd*) werden nun auch erhalten, wenn die Oxydation des gefällten Eisenoxyduls nur so weit getrieben wird, bis das Verhältnis von Oxyduleisen zum Oxydeisen in den Grenzen 1 : 0,5 bis 1 : 2 schwankt, oder wenn eine Ferrosalzlsg. nur so weit oxydiert wird, daß das Verhältnis von Oxyduleisen zum Oxydeisen in diesen Grenzen schwankt, worauf die Lsg. gefällt und der Nd. bei Luftabschluß getrocknet wird.

Kl. 22f. Nr. 189945 vom 19/9. 1906. [31/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 180718 vom 14/8. 1904; vgl. C. **1907**. I. 1763.)

Jaques Giband u. **Oluf Bang**, Hennebont (Morbihan, Frankreich), *Verfahren zur Herstellung von Schwefelzinkfarben.* An Stelle der im Hauptpatent genannten Verbb. kann nun auch *Bariumcarbonat* als Fällmittel verwendet werden; die hiermit niedergeschlagenen Prodd. besitzen noch größere Widerstandsfähigkeit gegenüber den Witterungseinflüssen, als die nach dem Verf. des Hauptpat. behandelten.

Kl. 22f. Nr. 188969 vom 28/4. 1906. [28/9. 1907].

L. Vanino, München, und **R. Lambrecht**, Wien, *Verfahren zur Herstellung*

von Leuchtmassen. Um bei der Herst. von (BALMAINschen) *Leuchtmassen* (*Leuchtfarben, Leuchtpulvern, Bologneser Leuchtsteinen*) eine erhöhte Lichtempfindlichkeit zu erzielen, werden nun den üblichen Bestandteilen (Kalium-, Strontium- oder Bariumsulfid nebst Kalium- oder Natriumsulfat etc. und Wismutsalzen) noch *Thalliumsalze* hinzugefügt, worauf den so erhaltenen Pulvern eine größere Härte und erhöhte Luftbeständigkeit durch Eintragen derselben in geschmolzene Stoffe, wie Kalisalpeter, gegeben wird. Durch den Talliumzusatz werden die Präparate befähigt, selbst auf die schwächste Lichtquelle rasch und intensiv zu reagieren.

Kl. 22r. **Nr. 190657** vom 28/6. 1905. [31/10. 1907].

Léon Brunet, Brioude, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung einer antimonhaltigen weißen Farbe.* Diese antimonhaltige weiße Farbe wird nun dadurch erhalten, daß die bei der verflüchtigenden Röstung von *Schwefelantimon* sich bildenden, aus *Antimonoxyd* und *Schwefeldioxyd* bestehenden Dämpfe in einer Lsg. oder Suspension von *Calcium-* oder *Bariumhydroxyd* oder *Calcium-* oder *Bariumcarbonat* aufgefangen werden. Dabei wird Calcium- oder Bariumsulfit gebildet und gleichzeitig Antimonoxyd niedergeschlagen. Die beiden Körper werden dabei innig miteinander gemischt erhalten, so innig, daß die physikalische Form des Antimonoxyds dadurch günstig beeinflußt wird. Es entsteht ein reiner, weißer Nd., der nur noch zu trocknen ist. Das so hergestellte *Antimonweiß* besitzt große Deckkraft und ist in dieser Beziehung sogar dem reinen Antimonoxyd überlegen.

Kl. 22g. **Nr. 189946** vom 28/8. 1906. [17/10. 1907].

John Marion Rauhoff, Tinley Park (Ill., V. St. A.), *Verfahren, um poröse Baumaterialien oberflächlich wasserdicht zu machen und zu härten.* Das neue Verf. zur Erzielung der *Wasserdichtheit von porösen Baumaterialien* besteht darin, daß die Oberfläche der Baumaterialien mit feinstem Pulver eines leicht oxydierbaren Metalles imprägniert wird. Bei der allmählich sich vollziehenden Oxydation entsteht infolge der damit verbundenen Volumenvergrößerung eine zusammenhängende dichte Kruste, welche die Materialien gegen das Eindringen von Feuchtigkeit und infolge ihrer Härte auch gegen Stoß und ähnliche mechanische Einflüsse schützt. Am besten eignet sich hierzu *Eisenpulver*, das, zweckmäßig mit W. angerührt, auf die Oberfläche der Materialien aufgetragen und in die Poren eingerieben wird. Das Metallpulver kann auch trocken auf die Oberfläche der Materialien aufgestreut, mittels geeigneter Mittel eingerieben und dann angenetzt werden, um auch die feinsten Poren auszufüllen. In beiden Fällen begünstigt die verwendete Fl. und die Feuchtigkeit der Luft eine rasche B. von Metalloxyd.

Kl. 22h. **Nr. 189514** vom 6/4. 1906. [14/10. 1907].

Internationale Elektra-Lack-Werke, G. m. b. H., System Dr. Kronstein, Bruchsal-Karlsruhe, *Verfahren zum Filtrieren von Lacken.* Das Filtrieren von Lacken bietet große Schwierigkeiten, die nun beseitigt werden sollen durch die Verwendung von *Kochsalz* oder von *hygroskopischen Salzen*, wie *Chlormagnesium* u. *Chlorcalcium*, als *Filtermaterial* in feinkörniger Form, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Verwendung von bleichend wirkenden Salzen, wie z. B. *Natriumbisulfit* oder *Natriumhypochlorit.*

Kl. 23e. **Nr. 189685** vom 24/8. 1906. [2/11. 1907].

Peter Krebitz, München, *Verfahren zur Umsetzung von Kalkseife in Natron- oder Kaliseife.* Um Kalkseifen mittels der billigen Chloride oder Sulfate des Kaliums oder Natriums umsetzen zu können, verfährt man nun in der Weise, daß die Umsetzung mit *Ammoniumcarbonat* in Ggw. von *Natrium-* oder *Kaliumchlorid*

oder *Natrium-* oder *Kaliumsulfat* zweckmäßig bei hoher Temperatur (bei etwa 60 bis 100°) in geschlossenen Gefäßen oder bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt; hierbei setzt sich die Kalkseife mit dem Ammoniumcarbonat zunächst in *Ammoniakseife* und kohlensauren Kalk und die Ammoniakseife im Entstehungsmoment mit dem Chlornatrium oder Chlorkalium, bezw. Natrium- oder Kaliumsulfat in *Natron-*, bezw. *Kaliseife* und Chlorammonium, bezw. Ammoniumsulfat um. Durch Erhitzen des entstandenen und gewaschenen kohlensauren Kalkes mit den entstandenen Ammoniumsalzen wird das Ammoniumcarbonat regeneriert.

Kl. 23e. Nr. 189873 vom 14/7. 1904. [2/11. 1907].

Chemische Werke, G. m. b. H. (vorm. Dr. C. Zerbe), Freiburg i. B., *Verfahren zur Herstellung einer Seife gegen Bleivergiftung.* Diese gegen *Blei-* u. dgl. *Metallvergiftungen* zu verwendende *Seife* wird erhalten, indem man eine mit einer genügenden Menge *Schwefelalkalien* versehene Seife zwecks Schutz der Schwefelalkalien gegen die schädliche Einw. der Luft mit *Vaseline* versetzt und schließlich mit einem luftundurchlässigen Überzug (*Paraffin-* oder *Wasserglasüberzug*) versieht.

Kl. 24e. Nr. 189354 vom 21/11. 1906. [7/10. 1907].

Eugen Kreß, Berlin, *Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Wassergas.* Das übliche diskontinuierliche Wassergasverf. — Warmbaseperiode und eigentliche Gasperiode — soll nun in ein kontinuierliches Verf. verwandelt werden, wobei die zwei verschiedenen Prozesse des Warmblasens u. Gasens gleichzeitig nebeneinander erfolgen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß im Oberteil eines Generators, in welchen das frische Brennmaterial (Kohle) aufgegeben wird, unter Zufuhr von Primärluft durch Entgasung und teilweise Verbrennung des Brennstoffs *Generatorgas* erzeugt wird. Der nicht zur Vergasung gelangende Teil des Brennstoffes wird hierdurch gleichzeitig hoch erhitzt (warm geblasen) u. sinkt im glühenden Zustande in den Unterteil des Generators, in welchem die *Wassergaserzeugung* vorgenommen wird. Da jedoch die vom glühenden Brennstoff mitgeführte Eigenwärme zu seiner vollständigen Umsetzung in Wassergas nicht ausreicht, wird dem Brennstoff nunmehr — und das ist das wesentliche Kennzeichen des neuen Verf. — die zu seiner Zers. erforderliche Wärme kontinuierlich dadurch zugeführt, daß der Unterteil des Generators von außen mittels des im Oberteil erzeugten Generatorgases beheizt wird.

Kl. 26a. Nr. 191084 vom 2/11. 1906. [31/10. 1907].

Erich Stawitz, Danzig, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen.* Das übliche Arbeiten mit Überdruck in den Retorten (ca. 30—50 mm Wassersäule) hat eine verhältnismäßig lange Berührung des Gases mit den h. Retortenwandungen zur Folge, wodurch Zersetzungen des Gases und damit Gasverluste verbunden sind. Um dies zu vermeiden, soll nun während eines möglichst großen Teiles der Dauer der Entgasung der Druck in den Retorten kleiner als der Atm.-Druck sein. Um die Dauer des Arbeitens unter *Minderdruck* möglichst zu verlängern, u. damit eine entsprechende Verkürzung des Arbeitens bei höherem Druck zu erzielen — während des Füllens einer Retorte muß natürlich, um das Eindringen von Luft in die anderen Retorten zu verhindern, mit Überdruck gearbeitet werden — wird zweckmäßig in die Ableitung von der Vorlage nach dem Hauptbetriebsrohre ein Ventil eingeschaltet, welches gestattet, bei der zwecks Beschickung erfolgenden Öffnung einer Retorte eines Ofens den geringen Druck in den Retorten sämtlicher in Arbeit befindlicher Öfen aufrecht zu erhalten.

Schluß der Redaktion: den 23. Dezember 1907.