

## Apparate.

R. Luther, *Eine Laboratoriumspumpe*. Die Konstruktion der kleinen *Zentrifugalpumpe* ist aus Fig. 43 ohne weiteres verständlich. In der zylindrischen Metallbüchse *f* rotiert ein Röhrenkreuz *b*, das bei der Rotation die Fl. durch das Rohr *d* ansaugt und nach *g* preßt. Die Achse *a* läuft in beiden Lagern *k, k*. Das Rohr *h* trägt diese beiden Lager und dient gleichzeitig zum Einspannen der Pumpe. Bei ihrer Tätigkeit, zum mindesten beim Beginn, muß die ganze Büchse *f* unter W. tauchen. Auf Wunsch wird die Pumpe auch mit einem Stutzen bei *d* geliefert, um dann nicht nur als Druck-, sondern auch als Saugpumpe zu dienen. Hierbei muß zu Beginn des Betriebes der Pumpenkörper voll Fl. gesaugt werden. Durch Anbringen eines nach unten gerichteten, bezw. verzweigten Rohres kann ein äußerst wirksamer *Thermostatenrührer* erhalten werden. Auch auf photographischem Gebiet hat sich die Pumpe als sehr bequem erwiesen. Zu beziehen von FRITZ KÖHLER, Leipzig (Preis vernickelt 15 Mark).

Für *Riemenantriebe* im Laboratorium empfiehlt Vf. Paragummischnüre, deren Enden schräg abgeschnitten werden. Man bestreicht die frischen Schnittflächen mit dickflüssiger Gummilösung, läßt 2—3 Stunden an der Luft trocknen, legt die Schnittflächen aufeinander und drückt sie mit einer Flachzange fest aufeinander. Vorstehende Lappen müssen vermieden, bezw. weggeschnitten werden. — Zum Schluß erwähnt Vf. noch die *windschiefe Riemenübertragung*. Jedes lästige Abspringen der Riemen läßt sich vermeiden, wenn der auf jede der beiden Riemenscheiben auflaufende Teil des Riemens genau in der Scheibenebene liegt. Man orientiere daher jede Scheibe nur nach dem auflaufenden Riemen. Figg. im Original. (Chem.-Ztg. 32. 267—68. 14/3.)

VOLLAND.

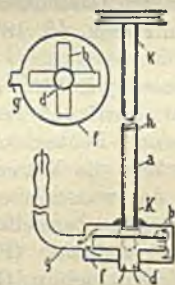


Fig. 43.

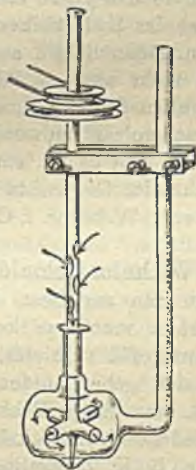


Fig. 44.

Robert Goetze, *Zirkulationsrührer für Flüssigkeiten*. Der Rührer (Fig. 44) ermöglicht, Fl. aus einem Gefäß durch Apparate zirkulieren zu lassen, wobei die Fl. je nach ihrer spezifischen Schwere bis zu 2 m hoch gedrückt werden können, und in 1 Min. ca. 1 l zirkuliert. Die Fl. wird unten aus dem Rührkreuz ausgeschleudert und durch das rechte Ausflußrohr in die Höhe, bezw. hinausgedrückt. An letzteres werden die Apparate, wie Kühler, Polarisationsröhren usw., mittels Gummischlauch angeschlossen. Es ist zu beachten, daß der Rührer bei seiner Höchstleistung eine

bestimmte, nicht zu überschreitende Umdrehungszahl hat, die durch Beobachtung leicht eingestellt werden kann. Der App. (D.R.G.M.) dient zum direkten Transport von Fll. von einem Gefäß zum andern, ferner, um temperierte Fll. aus einem Bad (Thermostaten) durch Apparate zu treiben oder zum direkten intensiven Mischen und Rühren von Lsgg. Zu beziehen von der Leipziger Glasinstrumentenfabrik ROBERT GOETZE; Preis 14 Mark. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 147. 15/3.)

VOLLAND.

J. Thovert, *Über eine spektrophotometrische Einrichtung*. Vf. schlägt zur genauen spektralphotometrischen Beobachtung eine Einrichtung vor, die in der Anbringung einer feinen, zu jedem Spektroskop passenden Linierung besteht. Letztere wird mittels eines Vergleichsprismas bei gleichzeitiger Beleuchtung zweier benachbarter Teile des Spaltes durch zwei verschiedene Lichtquellen beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 534—35. [9/3.\*]) LÖB.

O. v. Spindler, *Apparat zum Füllen und gleichzeitigen Sterilisieren von Ampullen*. Der aus Jenaer Glas angefertigte App. besteht aus folgenden Teilen: 1. Einem weiten, zylindrischen Gefäß, verschlossen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. 2. Einem durch letzteren hindurchgehenden Glasrohr, welches in seinem oberen Teile ein bakterien dichtes Filter aufzunehmen bestimmt ist und mit seinem unteren, verjüngten, etwas seitwärts gebogenen Teile die Wandung des Gefäßes 1 berührt. 3. Dem für 2 bestimmten, bakterien dichten Filter. 4. Einem kugelig aufgeblasenen Kniestücke, das durch den Gummistopfen hindurchgeht und eine Verb. von 1 mit der Wasserluftpumpe ermöglicht. 5. Dem Fuße des App. — Handhabung des App.: Man stellt die leeren Ampullen mit der offenen Seite nach unten in das große Gefäß, setzt den Gummistopfen mit Teil 2 und 4 auf, füllt die Kugel des Kniestückes mit Watte u. sterilisiert den App. Hierauf evakuiert man ihn u. gießt die Fl. auf das Filter. Tritt aus den Ampullen durch die Lsg. keine Luft mehr aus, so läßt man vorsichtig wieder Luft in den App. treten, und die Ampullen füllen sich durch den Atmosphärendruck und brauchen dann nur noch zugeschmolzen zu werden. Bezugsquelle des App.: Firma AUER & CIE., Zürich.

Vf. hält es für ratsam, nur Ampullen aus echtem Jenaer Glas anzuwenden, welches im Gegensatz zu anderen Glassorten widerstandsfähig gegen Salzlsgg. ist. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 181—82. 21/3. Zürich.) HEIDUSCHKA.

Wilhelm Schmidt, *Wassertropfkollektor mit kontinuierlicher Wasserzufuhr*. Benutzt man zur Mess. der Lufterktrizität und dergleichen Wassertropfkollektoren, so kann man nur kurzdauernde Beobachtungen machen, da sich ein zu großes Vorratsgefäß verbietet. Läßt man die Wasserzufuhr aber in ungeladenen Tropfen vor sich gehen, indem man das wassergebende Rohr wie die Tropfen erdet, so kann man lange Beobachtungsreihen anstellen, die Kapazität verkleinern und die Entladegeschwindigkeit beliebig steigern. (Physikal. Ztschr. 9. 217—18. 1/4. [3/2.] Wien. K. K. Zentralinst. f. Meteorologie u. Geodynamik.) W. A. ROTH-Greifswald.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Vaillant, *Über die Verdampfungsgeschwindigkeit und ein Verfahren zur Bestimmung des hygrometrischen Zustandes*. Bei bestimmten Bedingungen des Druckes und der Temperatur ist im geschlossenen Raum die Verdampfungsgeschwindigkeit von W. proportional dem Tensionsabfall  $F-f$ :  $Q = B(F-f)$ , wobei Q die Menge des in bestimmter Zeit verdampften W., F die Maximaltension, f die Dampfspannung über dem W. und B eine Konstante bedeuten. Da B unabhängig von

$f$  ist und nur von  $F - f$  abzuhängen scheint, so kann man fragen, ob der Wert von  $B$  derselbe bleibt, wenn man, ohne Druck- und Temperaturbedingungen zu ändern,  $F$  durch Zusatz eines nicht flüchtigen Körpers künstlich erniedrigt. In diesem Falle muß  $B$  unabhängig von Natur und Konzentration des gelösten Körpers bleiben und den gleichen Wert behalten, wenn  $F - f$  das Vorzeichen ändert. Vf. untersucht die Hypothese an verd. Schwefelsäure und findet  $B$  annähernd gleich für diese u. für reines  $W$ .  $B$  ist aber abhängig von der Form des Verdampfungsgefäßes und der Höhe der Flüssigkeitssäule. Weiter leitet Vf. eine Formel zur Best. des hygrometrischen Zustandes ab, speziell über  $W$ . und über  $H_2SO_4$ , die im Original einzusehen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 582—85. [16/3.\*]) LÖB.

**William Ramsay**, *Über den Zerfall der Elemente*. Zusammenfassende Darstellung über die Zerfallerscheinungen der Elemente (cf. RAMSAY, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1388; Nature 76. 269; Journ. Chem. Soc. London 91. 931; C. 1904. II. 179; 1907. II. 518 u. 519; RAMSAY u. COLLIE, Proceedings Chem. Soc. 73. 470; C. 1904. II. 504; RAMSAY u. SODDY, Proceedings Chem. Soc. 72. 204; 73. 346; C. 1903. II. 704; 1904. II. 80; Ztschr. f. physik. Ch. 47. 490; 48. 682; C. 1904. I. 1054; II. 499; CAMERON und RAMSAY, Journ. Chem. Soc. London 91. 1266 und 1593; Proceedings Chem. Soc. 23. 178 u. 217; C. 1907. II. 1150 u. 1775). (Journ. de Chim. physique 5. 647—52. Dezember [Oktober] 1907. London. Univ.) GROSCHUFF.

**Carl Brisker**, *Das Hochofendiagramm*. Vf. diskutiert das von BOUDOUARD (Thèses, Paris 1902) für das Gleichgewicht  $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$  und die von BAUR und GLÄSSNER (Stahl u. Eisen 23. 556; Ztschr. f. physik. Ch. 43. 354; C. 1903. I. 1110 u. 1327) für die Gleichgewichte der Reduktions-, bzw. Oxydationsvorgänge der Eisenoxyde  $Fe_3O_4$  und  $FeO$  durch  $CO$ , bzw.  $CO_2$  aufgestellten Diagramme mit Rücksicht auf die Vorgänge im Hochofen. Die Reduktion des  $Fe_3O_4$  beginnt oberhalb  $500^\circ$  wirksam zu werden; oberhalb  $650^\circ$  ist bei dem schon sehr hohen Dissoziationsbestreben des  $Fe_3O_4$  auch eine Reduktion durch festen Kohlenstoff denkbar. Die Reduktion des  $FeO$  durch  $CO$  setzt nicht vor  $650^\circ$  ein, ist bei  $700^\circ$  durch das niedrige  $CO/CO_2$ -Verhältnis begünstigt und wird oberhalb  $1000^\circ$  von festem Kohlenstoff beendet. Soll überhaupt eine Reduktionswrkg. im Hochofen stattfinden, muß das  $CO/CO_2$ -Verhältnis stets größer sein, als dem theoretischen Gleichgewicht entspricht. Vf. zeigt an einer Reihe von Diagrammen, die die praktischen Verhältnisse nach den von WEDDING (Ausführl. Handbuch der Eisenhüttenkunde, Bd. III, S. 200 ff.) zusammengestellten Ziffern wiedergeben, daß die wirklichen Vorgänge vollkommen der Theorie entsprechen; der  $CO$ -Gehalt ist in der Regel um 15—20 Vol.-% höher, als dem Gleichgewichtsfall entspricht. (Stahl u. Eisen 28. 391—97. 18/3. Leoben.)

GROSCHUFF.

**Theodore W. Richards**, *Die Arbeiten der Harvard-Universität über die Atomgewichte*. Vf. gibt eine Geschichte der an dieser Universität während der letzten fünfzig Jahre ausgeführten Atomgewichtsbestat. Ein Anhang enthält eine Tabelle der in den Jahren 1877—1907 in Harvard bestimmten At.-Geww., bezogen auf  $Ag = 107,93$  und  $Ag = 107,88$ , sowie eine vollständige Bibliographie der Arbeiten der HARVARD-Universität über At.-Geww. (Journ. de Chim. physique 6. 92—136. Februar 1908. [Oktober 1907.] Cambridge [Mass.]. HARVARD-UNIV.) GROSCHUFF.

**Harry C. Jones und Charles M. Stine**, *Die Wirkung eines Salzes auf das Hydratationsvermögen eines anderen in gemeinsamer Lösung*. (20. Mitteilung.) Die Existenz von Hydraten in wss. Lsg. ist durch eine Reihe von Gründen bewiesen worden (S. 586). Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit der Beeinflussung der Hydratation eines Salzes durch die Ggw. eines anderen, die ihrerseits von dem

Hydratationsvermögen dieses zweiten Salzes abhängen muß. Zur Berechnung der Hydratmolekeln in reinen Lsgg. wurden Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbest. ausgeführt und nach der früher beschriebenen Rechenmethode verwertet. Die Leitfähigkeit wurde als richtiges Maß für den Dissoziationsgrad angenommen. Zur Hydratbest. in den gemischten Lsgg. wurden entsprechende Messungen für diese und die Berechnung nach analogen Grundsätzen ausgeführt. Für Mischungen von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{KCl}$  ergab sich auf diese Weise, daß die pro Mol.  $\text{CaCl}_2$  gebundene Hydratmenge durch den Zusatz des  $\text{KCl}$  vermindert wird. In derselben Richtung, aber in verstärktem Maße wirkte der Zusatz von  $\text{MgCl}_2$ , da dieses selbst ein beträchtliches Hydratationsvermögen besitzt. Ähnliche Messungen wurden mit einer Reihe anderer Salzpaare ausgeführt, mit dem Ergebnis, daß die Salze stets einander zu dehydratisieren bestrebt sind. Ferner ergibt sich, daß die ungespaltenen Molekeln wahrscheinlich häufig ein größeres Hydratationsvermögen besitzen als die Ionen, in die sie zerfallen können.

Die Leitfähigkeitsabnahme, die beim Vermischen zweier Elektrolytlsgg. eintritt, wird wahrscheinlich nicht allein durch den Rückgang der Dissoziation verursacht, sondern auch durch die Viscositätserhöhung des Lösungsmittels u. die Veränderung der Ionenhüllen, die ihrerseits durch den Betrag der Hydratation bedingt ist. (Amer. Chem. Journ. 39. 313—402. März 1908. [Mai 1907.] Physical Chem. Lab. JOHNS HOPKINS Univ.) SACKUR.

Harald Lundén, *Hydrolyse der Salze schwacher Säuren und schwacher Basen und ihre Änderung mit der Temperatur*. In dem Referat S. 788, Zeile 25 von oben muß es heißen: *Borsäure*. Neutralisiert mit  $\text{NH}_3$ :  $q_n = (8831 + 20,2 t)$  cal. Mit starken Basen:  $q_n = (11440 - 37,8 t)$  cal. — Zeile 27 von oben: *Pyridin*. Neutralisiert mit Essigsäure:  $q_n = (5362 + 17,01 t)$  cal. Neutralisiert mit starken SS.:  $q_n = (6037 - 14,5 t)$  cal. BUSCH.

Ernst Sommerfeldt, *Über die Untersuchung flüssiger Krystalle im konvergenten, polarisierten Licht*. Nachdem VORLÄNDER (cf. S. 191) im konvergenten, polarisierten Licht an fl. Krystallen die bekannten Achsenbilder gefunden hat, ist an der Einachsigkeit der Gebilde nicht mehr zu zweifeln. Bequemer als bei den hochschmelzenden Zimtsäurederivaten lassen sich die Erscheinungen bei *Ammonium-* und *Kaliumoleat*, die schon bei Zimmertemperatur fl. sind, beobachten. Das reine K-Salz ist zu trüb und daher nur mit  $\text{NH}_4$ -Salz gemischt verwertbar. Die Doppelbrechung ist etwa so groß wie bei Feldspat. Über 1 mm dicke Schichten geben verschwommene Bilder; Gemische geben die stärkste Doppelbrechung und die farbigsten Bilder. (Physikal. Ztschr. 9. 234—35. 1/4. [25/1.] Tübingen. Mineralog. Institut.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Katayama, *Über Amalgamkonzentrationsketten, chemische Ketten und Daniellketten mit festen Elektrolyten*. Die folgenden Ketten mit festen Elektrolyten werden in einen elektrisch geheizten Paraffinthermostaten gebracht und die EMKK. unter Verwendung eines Quadrantelektrometers als Nullinstrument in der Kompensationsschaltung gemessen. I. Amalgamkonzentrationsketten. Ketten vom Schema: *Bleiamalgam* von der Konzentration  $c$  | festes *Bleibromid* | *Bleiamalgam* von der Konzentration  $c_1$  geben EMKK., die mit den nach der NERNST'schen Konzentrationskettenformel berechneten sehr gut übereinstimmen, so daß also offenbar der feste Stoff imstande ist, die Rk. bezüglich seines Ions umkehrbar einzurichten. Es werden Amalgame von 0,2—1,2% Bleigehalt bei Temperaturen zwischen 90 und 155° gemessen; der innere Widerstand betrug etwa  $3 \cdot 10^8$  Ohm (bei 140°).

II. Chemische Ketten. Vorvers. mit der Kette: Blei | festes Bleibromid | Brom

(an Platin) zeigen eine Reihe von Störungen, indem *Brom* durch den festen Elektrolyten zum Blei hindurchdiffundiert, und indem andererseits schon bei geringer Erwärmung sich *Platinbromür* (bei Verwendung von Chlor *Platinchlorür*) bildet. Deshalb wurden bei den folgenden Messungen für die Halogene Kohle anstatt Platinelektroden verwendet und die Diffusion zum Blei zu, durch einen kleinen Kunstgriff (kleine Löcher im Glasrohr, das den festen Elektrolyten enthält), eingeschränkt. Folgendes sind die Resultate: *Blei* | *Bleibromid* | *Brom*. Zwischen 60 und 162° ist die EMK.  $1,138 + 0,00065 (60 - t)$ . — *Silber* | *Silberchlorid* | *Chlor*: Zwischen 15 u. 195° ist die EMK.  $1,130 + 0,0006 (20 - t)$ . — *Blei* | *Bleichlorid* | *Chlor*: Zwischen 60 und 155° ist die EMK.  $1,581 + 0,00065 (60 - t)$ .

III. Daniellketten. Folgende nach dem Typus des Daniellelementes zusammengestellte Ketten werden gemessen: *Blei* | *Bleichlorid* | *Silberchlorid* | *Silber*. EMK.  $0,480 + 0,0001 (60 - t)$  zwischen 23 und 151°. — *Blei* | *Bleibromid* | *Silberbromid* | *Silber*. Zwischen 20 und 145° ist die EMK.  $0,342 + 0,00025 (20 - t)$ . — *Silber* | *Silberchlorid* | *Silberbromid* | *Silber*. EMK. innerhalb der Fehlergrenzen Null. — Die obigen Ketten sind alle gut reproduzierbar, und die EMKK. haben konstante Temperaturkoeffizienten, so daß eine thermodynamische Behandlung (cf. nachstehendes Ref.) möglich wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 566—87. 31/1. 1908. [Sommer 1907.] Zürich. Eidg. Polytechnikum. Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochem.)

BRILL.

Richard Lorenz und M. Katayama, *Zur Thermodynamik von Ketten mit festen Stoffen* (cf. vorstehendes Ref.). Die GIBBS-HELMHOLTZsche Formel für die EMK.  $e = Q/nF + T \cdot de/dT$  ist zunächst nur für konstantes Volumen abgeleitet worden. Daß sie aber auch für Ketten mit festen Elektrolyten, die bei konstantem Druck arbeiten, gilt, (wenn  $Q$  die Wärmetönung der stromliefernden Rk. ebenfalls unter konstantem Druck ist), hat HABER bereits gezeigt. Vf. erbringen dafür mit Hilfe eines Kreisprozesses einen strengen thermodynamischen Beweis. Für die von KATAYAMA gemessenen Ketten ergab sich die EMK. als lineare Funktion der Temperatur, somit ist für diese Ketten  $Q_p = \text{konstant}$ . — Nach der HELMHOLTZschen Formel berechnen sich aus den EMKK. dieser Ketten (siehe oben) folgende Bildungswärmen (für konstanten Druck): *Silberchlorid* zwischen 15 und 159°  $Q_p$  30,1 Cal. — *Bleichlorid*  $Q_p$  zwischen 60 und 155° 82,6 Cal. — *Bleibromid*. Bildungswärme aus Blei und gasförmigem Brom zwischen 60 und 162°  $Q_p$  71,6 Cal. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Resultaten von THOMSENS direkten thermochemischen Messungen überein. — Einer weiteren Kontrolle werden die gemessenen EMKK. unterzogen, indem nach der BODLÄNDERSchen Beziehung aus der gemessenen freien Energie und den elektrolytischen Potentialen die *Löslichkeit* des betreffenden Salzes berechnet wird. Es ergeben sich Zahlen, die mit den experimentell bestimmten der Größenordnung nach gut übereinstimmen.

Aus den EMKK. der Daniellketten: *Blei* | *Bleichlorid* | *Silberchlorid* | *Silber* und *Blei* | *Bleibromid* | *Silberbromid* | *Silber* berechnet sich für die Wärmetönung der stromliefernden Rkk.  $\text{AgCl} + \frac{1}{2}\text{Pb} = \frac{1}{2}\text{PbCl}_2 + \text{Ag}$ :  $Q = 11,8$  Cal. und für  $\text{AgBr} + \frac{1}{2}\text{Pb} = \frac{1}{2}\text{PbBr}_2 + \text{Ag}$ :  $Q = 9,6$  Cal. Auch diese Werte decken sich mit den entsprechenden THOMSENSchen Zahlen. Es lassen sich also auf Ketten aus festen Stoffen die gewöhnlichen thermodynamischen Formeln sehr wohl anwenden. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 119—28. 25/2. Zürich. Eidg. Polytechnikum. Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochem.)

BRILL.

Edouard Branly, *Steigerung der Empfindlichkeit elektrolytischer Anzeiger unter verschiedenen Einflüssen*. Vf. hat den Einfluß der Temperaturerhöhung, der mechanischen Erschütterung und der Gasentw. im Elektrolyten auf den elektrolytischen Anzeiger untersucht. Aussender und Empfänger waren, durch Mauern getrennt,

etwa 30 m voneinander entfernt. Der Empfängerstromkreis enthielt Element, Elektrolyten und Telephon. Eine Antenne war diesem Stromkreis zugeordnet. Im Aussenderstromkreis wurden Funken erzeugt und die Stärke des Telephontones beobachtet. Temperaturerhöhung steigert die Empfindlichkeit des Elektrolyten bis 60°; es folgt eine Abnahme bis 80°. Nach mehrfacher Erwärmung verlieren die Elektrolyten einen großen Teil ihrer Empfindlichkeit, die sie nach sechs Monaten wieder gewonnen haben. Mechanische Erschütterung steigert die Intensität des Telephontones und ebenso Gasentw., nach deren Aufhören die gesteigerte Empfindlichkeit noch längere Zeit anhält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 527—30. [9/3.\*])  
LÖB.

**G. Boizard**, *Über die elektrische Leitfähigkeit in Mischungen von Säure oder Base mit Wasser*. Die umfangreiche Abhandlung entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. Sie enthält eine ausführliche historische Einleitung, eingehende Beschreibung der Meßmethoden, Berechnungen, der benutzten App., Besprechung der Fehlerquellen, der Bereitung der Präparate und der Umrechnung auf molekulare Leitfähigkeiten. Im speziellen Teil sind Mischungen von W. mit  $H_2SO_4$  für sich in verschiedenen Konzentrationen und unter Zusatz von  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KHSO_4$ ,  $CH_3COOK$  ausführlich untersucht und die Ergebnisse in zahlreichen Tabellen und Kurven auseinandergesetzt. Der Einfluß der Temperatur ist ebenfalls untersucht worden. Fortsetzung der Arbeit folgt. Bezüglich aller Einzelheiten cf. Original. (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 289—361. März.) LÖB.

**G. Athanasiadis**, *Eine Methode zur Messung der Widerstände von Elektrolyten mittels Differentialtelephons*. Cf. Ann. der Physik [4] 23. 4; C. 1907. II. 504. Statt eines Differentialgalvanometers kann man bei der Messung von Elektrolytwiderständen mittels Gleichstrom ein Differentialtelephon benutzen, wenn der Gleichstrom (Stadtnetz; Dynamomaschine) undulatorisch ist, und ein Kondensator eingeschaltet ist. Die Einzelheiten der Schaltung müssen aus der Beschreibung und Abbildung im Original ersehen werden. Die Methode arbeitet bei nicht zu großen Widerständen, etwa bis 1000 Ohm, genügend genau. (Physikal. Ztschr. 9. 225—26. 1/4. [26/1.] Athen.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

**Philip Blackman**, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten*. Erster Teil. Das Verf. erinnert an das von HOFMANN; das mit einem Heizmantel versehene Vergasungsrohr besitzt die Form einer Bürette; es ist unten durch Druckschlauch mit einem zweiten Rohr (Niveaurrohr) verbunden, während das obere Ende zu einer Capillare ausgezogen ist. Man führt die in einem HOFMANNschen Wägegläschen befindliche Substanz durch das Schlauchansatzstück in das Rohr ein, schiebt den Schlauch auf und füllt das Niveaurrohr mit Hg, so daß das Gläschen durch das steigende Hg allmählich bis zur Capillare gehoben wird. Als dann markiert man den Stand des Hg, schm. die Capillare zu und heizt mit dem Dampf einer geeigneten Fl. Ist alles verdampft, so bringt man die Hg-Kuppen in gleiche Höhe und notiert wiederum den Stand im Verdampfungsrohr. Den Raum zwischen beiden Marken bestimmt Vf. durch Einfließenlassen von W. oder Hg aus einer Bürette in das entleerte, umgekehrte Vergasungsrohr. Die bis zur ersten Marke eingelaufene Fl. bezeichnet die vorhanden gewesene Luft, der Rest entspricht der vergasteten Substanz. Aus diesen Volumen, den Temperaturen und Drucken, sowie der Substanzmenge läßt sich in üblicher Weise die gesuchte DD. berechnen. — Da bei wiederholten Verss. die Capillare stets wieder geöffnet werden muß, so schlägt Vf. das Verschließen des oberen Rohrendes durch Schlauch und Klemme oder durch Glashahn vor. Eine Erleichterung bildet die Einteilung des Rohres in ccm. Auch läßt sich die Luft gänzlich ausschließen, wenn man das

Wäggläschen vollständig mit Substanz füllt. Die Versuchsdauer ist 45 Min. Vf. betont, daß der durch Figuren erläuterte App. bezüglich der Genauigkeit der Resultate von keiner anderen, zu DD.-Bestst. empfohlenen Vorrichtung übertroffen wird. Mehrere Bestst. werden als Belege für die Brauchbarkeit angeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 768—71. 21/3. [20/2.] London.) JOST.

Philip Blackman, *Über eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten*. Zweiter Teil. (Vgl. das vorstehende Referat.) An Hand einer Figur beschreibt Vf. eine weitere Modifikation. Das Vergasungsrohr ist vom oberen, zugeschmolzenen Ende aus in ccm geteilt; es wird umgekehrt und fast ganz mit Hg gefüllt. Alsdann bringt man das Wäggläschen hinein, verschließt mit dem zugequetschten, bereits mit Hg gefüllten Schlauch, kehrt das Rohr um, öffnet die Quetschklemme am Schlauch und liest sowohl die Differenz der Hg-Spiegel wie das Luftvolumen im Rohr ab. Hierauf wird geheizt u. dann die Ablesung wiederholt. Einige DD.-Bestst. dienen als Belege. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 881—83. 21/3. [27/2.] London. N. E. Techn. Inst. HACKNEY.) JOST.

H. Guilleminot, *Über die von aufeinanderfolgenden Gewebelagen absorbierte und durchgelassene Menge der X-Strahlen*. Nach dem früher (S. 1) beschriebenen Verf. bestimmt Vf. die von 1, 2, 3 cm dicken Leberschichten durchgelassene und absorbierte Strahlenmenge und stellt fest, in welcher Stärke die einzelnen aufeinanderfolgenden Schichten die Strahlen durchlassen. Auch Milz, Lunge u. Fett werden in dieser Weise untersucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 597—99. [16/3.\*]) LÖB.

Edgar Meyer und Erich Regener, *Über Schwankungen der radioaktiven Strahlung und eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums*. (Ann. der Physik [4] 25. 757—74. 31/3. [10/2.] — C. 1908. I. 918.) BUSCH.

H. Starke, *Untersuchungen über die Sekundärstrahlen des Radiums*. Zwischen ein Elektroskop und ein Radiumpräparat wurde ein Bleischirm geschoben, der die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen absorbierte. Hierauf wurden hinter und neben das Ra verschiedene Platten aus schweren Metallen gestellt; niemals wurde eine raschere Entladung des Elektroskops beobachtet. Hieraus folgt, daß die von diesen Platten reflektierten Sekundärstrahlen nicht die gleiche Durchdringungsfähigkeit besitzen wie die  $\gamma$ -Strahlen. Auch leicht absorbierbare  $\gamma$ -Strahlen sind in der Sekundärstrahlung nicht enthalten, da diese, wie weitere Verss. zeigten, vollständig im Magnetfelde abgelenkt werden. Die  $\gamma$ -Strahlen können daher nicht als eine Art X-Strahlen aufgefaßt werden, die bei der Absorption von  $\beta$ -Strahlen entstehen. Durch Variation der Natur und Dicke der reflektierenden Platte konnte die Natur der ablenkbaren Sekundärstrahlen näher untersucht werden. Sie sind heterogen und leichter absorbierbar als die Primärstrahlen; Aluminium emittiert leichter absorbierbare Strahlen als Blei. Die weichen Strahlen kommen aus den Oberflächenschichten des Sekundärstrahlers; die im Innern entstehenden weichen Strahlen können nicht zur Beobachtung gelangen, weil sie bereits vor ihrem Austritt absorbiert werden. Die Sekundärstrahlen, die hinter der reflektierenden Platte austreten, besitzen bei einer bestimmten Dicke der Platte ein Intensitätsmaximum, und diese Dicke hängt von der Natur der Platte ab. (Le Radium 5. 35—41. Februar. 10/2. Lab. von Frau CURIE.) SACKUR.

E. Henriot, *Über die Kondensation der radioaktiven Emanationen*. Die Emanationen des Radiums und Thoriums können bekanntlich bei tiefen Temperaturen

kondensiert werden; andererseits werden sie auch bei höheren Temperaturen von festen Körpern adsorbiert. Es entsteht die Frage, ob zwischen beiden Erscheinungen nur ein quantitativer oder ein Wesensunterschied besteht. Zur Entscheidung wurde die Adsorption von Ra-Emanation durch Cocosnußkohle untersucht. Diese wurde zunächst in der Kälte mit Emanation behandelt, dann im geschlossenen Gefäß auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und das Gefäß mit einem wesentlich größeren evakuierten Raum verbunden. Die hierbei abgegebene Menge Emanation wurde mit einem Elektroskop bestimmt. Die Abgabe erfolgte als regelmäßige Funktion der Temperatur. Bei 18° ist sie praktisch Null, bei 350° vollständig.

*Aktiniumemanation* wurde durch ein gekühltes U-Rohr mit einem Zinksulfidschirm in Verbindung gebracht und das Scintillieren bei wechselnden Temperaturen des Kältebades beobachtet. Es war nur deutlich sichtbar, wenn die Temperatur nicht niedriger als -145° war. Mit steigender Temperatur wurde das Leuchten immer stärker. Der ganze App. war evakuiert, und die Emanation konnte nur durch Diffusion zu dem Schirm gelangen. Bei ähnlichen Verss. mit Ra-Emanation trat das Leuchten oberhalb -150—160° auf.

Bei einer 2. Versuchsreihe wurde das Aktiniumsalz selbst gekühlt und die Emanation durch einen Luftstrom in einen Kondensator geleitet und elektrisch gemessen. Die abgegebene Menge Emanation wächst wiederum oberhalb -140° regelmäßig mit steigender Temperatur. Bei -110° z. B. wird nur der 20. Teil der bei Zimmertemperatur erhältlichen Emanation abgegeben. Da auch der Diffusionskoeffizient mit der Temperatur steigt, so sind diese Verss. nicht ganz einfach zu deuten, und der Vergleich mit den Adsorptionsverss. ist nicht ohne weiteres statthaft. (Le Radium 5. 41—46. Februar. [10/2.] Lab. von Frau CURIE.) SACKUR.

Karl Kurz, *Zur Erklärung der Unipolarität bei atmosphärischen Zerstreuungsmessungen*. Entgegnung an K. W. FR. KOHLRAUSCH (Physikal. Ztschr. 8. 656; C. 1907. II. 1653). Der Vf. hat die Wrkg. der aus der Atmosphäre auf dem negativ geladenen Zerstreuungskörper abgelagerten radioaktiven Prodd. inzwischen (S. 1361) auch bei anderen App. nachweisen u. ihre Menge berechnen können; es hat auch aus KOHLRAUSCHs Daten etwa dieselbe Größe berechnet. Der Einfluß der Ablagerung auf die Messung ist 4—8%. Die verschiedenen App. von GERDIEN, EBERT u. a. werden durchgesprochen und die Wrkg. der Ablagerung diskutiert. Der Vf. hält seine Zahlen und Ansichten aufrecht. (Physikal. Ztschr. 9. 218—21. 1/4. [Februar.] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Henri Becquerel, *Über einige Phosphoreszenzspektren*. Der Vf. hat durch eine Reihe von Verss. wahrscheinlich gemacht, daß die Phosphoreszenzbanden der verschiedenen *Flußspate* an das Vorhandensein gewisser Stoffe oder Verbb. geknüpft ist (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 671; C. 1907. I. 1479) u. URBAIN hat diese Phosphoreszenzerscheinungen mit der Ggw. von seltenen Erden verknüpft (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 916). Die Phosphoreszenzspektren sind jedoch von der Art und Weise, auf welche die Phosphoreszenz erregt wird, nicht ganz unabhängig, und Vf. teilt eine Reihe von Messungen mit, die die im Phosphoroskop und durch Kathodenstrahlen erzeugten Phosphoreszenzspektren darstellen. Die Bestrahlung mit Radiumstrahlen teilt den meisten Flußspaten eine dauernde Phosphoreszenz mit, die unter Umständen mit der Überlagerung eines intensiven kontinuierlichen Spektrums verknüpft ist. Die Ähnlichkeit im Verhalten verschiedener Flußspate läßt es als möglich erscheinen, daß die Ursache der Phosphoreszenz in Elektronenercheinungen zu sehen sind, welche bei der Vereinigung von Ca-Atomen oder Verbindungen mit den Elementen der seltenen Erden auftreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 440—46. [2/3.\*]) SACKUR.



Michele La Rosa, *Über das Spektrum des von einer singenden Bogenlampe ausgestrahlten Lichtes*. Bei der üblichen Anordnung nach DUDDELL und bei der Nebenschaltung einer großen Kapazität hat das Aussehen und das Spektrum der singenden Bogenlampe einen ganz verschiedenen Charakter. Im ersteren Fall ist das Licht an der positiven Kohle sehr groß, im zweiten sind die beiden Kohlen kaum zu unterscheiden. Das Spektrum ähnelt dem Funkenspektrum zwischen Kohlespitzen bei Anschaltung von Leidener Flaschen. Man sieht Linien des Sauerstoffs, des Stickstoffs, des Kohlenstoffs (z. B. 4267) u. Linien der als Verunreinigung anwesenden Metallen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 200—1. 16/2.)

W. A. ROTH-Greifswald.

P. Zeeman, *Beobachtung der magnetischen Auflösung von Spektrallinien mittels der Methode von Fabry und Perot*. Der Vf. hat früher die unsymmetrische Auflösung einiger Spektrallinien im Magnetfeld beobachtet u. möchte die Beobachtungen nach einer anderen Methode nachprüfen, wozu er die Methode der parallelen halbersilberten Platten wählt, die genau und bequem ist, bei der aber erhebliche Intensitätsverluste in den Kauf genommen werden müssen. Die Methode und die für den vorliegenden Fall anzuwendenden Formeln werden durchgegangen. Die Methode der Koinzidenzen eignet sich für Verss. im Magnetfeld sehr gut. Die versilberten Platten des Vfs. stehen in einem Abstand von 5 mm und werden mit einer Quecksilbervakuumlampe belichtet. Über die Resultate wird später berichtet. (Physikal. Ztschr. 9. 209—12. 1/4. [3/2.])

W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Gmelin, *Über die unsymmetrische Zerlegung der gelben Quecksilberlinie 5790 im magnetischen Felde*. Der Vf. hat die von ZEEMAN (s. vorsteh. Ref.) bei großen Feldstärken beobachtete Unsymmetrie nicht konstatiert. Bei der Nachprüfung mit besseren Instrumenten und stärkeren Feldern bestätigt sich ZEEMANS Befund. Die äußeren Komponenten liegen symmetrisch zu der ungestörten Linie; die Linie selbst aber wandert proportional dem Quadrat der Feldstärke. ZEEMAN fand die Unsymmetrie der Feldstärke direkt proportional. Die benachbarte Linie 5769 wandert selbst in den stärksten Feldern nicht, sondern zerfällt nur in ein Nonett. (Physikal. Ztschr. 9. 212—14. 1/4. [24/2.] Tübingen. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. A. Schott, *Zur Erklärung der Spektrallinien*. Bei der Kompliziertheit der Spektren und unserer Unkenntnis vom Bau des Atoms ist bei der Spekulation über die Entstehung der Spektrallinien größte Vorsicht nötig. Die Hypothese, daß Spektrallinien durch kleine Schwingungen eines Systems elektrischer Ladungen um eine stabile Gleichgewichtslage hervorgerufen werden, hat viel Verlockendes, widerspricht aber der Erfahrungstatsache des gleichzeitigen Bestehens von Serien u. von einem endlichen Brechungskoeffizienten für lange Wellen. Jede Formel, die die genauesten Messungen gut wiedergibt, führt zu einem Widerspruch mit den Dispensionsmessungen für lange Wellen.

Wahrscheinlich kann ein einziges Elektron verschiedene Linien erzeugen, vielleicht eine ganze Serie. Denn alles spricht für die Existenz von wenigen Elektronen im Atom. Vielleicht wird die Breite der Linien und der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Linien durch dieselbe Ursache bestimmt. (Physikal. Ztschr. 9. 214—16. 1/4. [17/2.] Bonn.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Strzyzowski, *Über Farben-, Geruchs- und anderweitige Veränderungen, welche gewisse Chemikalien, Drogen, sowie manche Organismen im Fluidluftbade (—190°) erleiden*. Vf. hat Chemikalien, Drogen, galenische Präparate, Fermente, Bakterien, Hefe u. kleinere Tiere, wie Gliederfüßler, der Temperatur der flüssigen Luft ausgesetzt. Die bei diesen Verss. gesammelten Beobachtungen hat Vf. in

einer tabellarischen Übersicht zusammengefaßt. (Pharm. Post 41. 269—72. 20/3. Lausanne. Lab. f. phys. Chemie a. d. Med. Univ.-Klinik.) HEIDUSCHKA.

Julius Stieglitz, *Studien über Katalyse. III. Die Theorie der Esterbildung und Verseifung.* I. Entgegnung an S. F. ACREE (cf. S. 1026). Vf. bedauert zunächst seine Behauptung, daß ACREEs Abhandlung gar keine neuen Prinzipien eingeführt habe. Tatsächlich hat ACREE zuerst den Gedanken ausgesprochen, daß die positive Beschleunigung durch SS. auch durch die Zers. des nichtionisierten Salzes erklärt werden kann. Die übrigen Prioritätsansprüche ACREEs dagegen werden mit ausführlicher Begründung als unberechtigt zurückgewiesen, besonders da die Beweisführung ACREEs nicht einwandfrei ist.

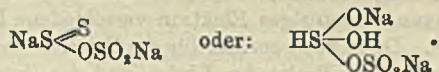
II. Die Theorien der Esterbildung und Verseifung. Die vom Vf. und anderen Autoren vertretene Auffassung, daß an der Verseifung der Ester das positive Esterion teilnimmt, ist nicht der Hydrolyse von Salzen gleichzusetzen. Denn wie die Gleichung  $\text{RCOO}^+\text{R}' + \text{HOH} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} + \text{H}^+$  zeigt, tritt bei

der Esterverseifung das positive Ion mit beiden Ionen des W. in Rk., während die Hydrolyse nur in einer Vereinigung mit den OH'-Ionen besteht. Frühere Forscher haben diesen Unterschied nicht immer klar erkannt, wie durch eingehende Diskussion der Literatur gezeigt wird. Die alte Definition der Katalyse ist nach den neueren Erfahrungen nicht mehr brauchbar. Vf. stellt eine neue Definition und Theorie in Aussicht, die nach Abschluß der in Gang befindlichen Experimentalarbeiten veröffentlicht werden soll. (Amer. Chem. Journ. 39. 402—31. März. [Jan.] Kent Chem. Lab. University of Chicago.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

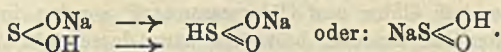
E. Orlow, *Über die Struktur des hydroschwefligsauren und formaldehydsulfoxylsauren Natriums.* (Kritik der gebräuchlichen Theorien.) *Analyse von technischen Präparaten.* Der Vf. kritisiert zunächst die gebräuchlichen Strukturtheorien der hydroschwefligen Säure, ihrer Salze u. des unlängst entdeckten formaldehydsulfoxylsauren Natriums. Er studiert das Verhalten dieser Verb. in frisch präpariertem Zustand zu  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlg.,  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, neutraler und alkalischer Lsg. von  $2\text{KJ}\cdot\text{HgJ}_2$ , und kommt hinsichtlich der Struktur der unterschwefligen Säure und ihrer Salze zu folgenden Schlüssen:

Die von BERNTHSEN für das hydroschwefligsaure Natrium vorgeschlagene Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  entspricht nicht der hydroschwefligen Säure selbst, sondern einem Anlagerungsprod., das man richtiger bisulfithydroschwefligsaures Natrium nennen müßte, entsprechend der Formel:

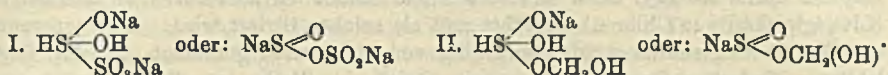


Die Formel von SCHÜTZENBERGEE für die hydroschweflige Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_2$ ) und ihre Salze ( $\text{NaHSO}_2$ ) ist richtiger, als die Formel von BERNTHSEN. Wenn man dem hypothetischen Schwefeloxyd die Formel  $\text{SO}$  und dem entsprechenden Hydrat die Formel  $\text{S} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  zuschreibt, so ist die hydroschweflige Säure nichts anderes, als das Schwefeloxydhydrat. Da schon die Wasserstoffverb. des Schwefels,  $\text{H}_2\text{S}$ , sauren Charakter besitzt, so sollte man vom Schwefeloxydhydrat oder der unterschwefligen Säure dasselbe in noch erhöhtem Maße erwarten und ebenso von den Salzen der-

selben. Allein die Erfahrung lehrt, daß die Säure nicht zweibasisch, sondern entsprechend der unterphosphorigen Säure einbasisch ist, d. h. in wss. Lsgg. erleiden die Salze der Säure sofort eine Umlagerung:



In Form dieser letzten Verb. können die hydroschwefligsauren Salze, ähnlich den Aldehyden und Ketonen, Anlagerungsprodd. geben:



Das erste Formelpaar würde dem unterschwefligsauren Natrium nach BERNTSEN entsprechen, das zweite dem formaldehydsulfoxylsauren Natrium. In wss. Lsgg. kommen diese Anlagerungsprodd. in beiden Konfigurationen vor, welche leicht ineinander übergehen. Dabei wirkt jede einzelne der Konfigurationen auf bestimmte Reagenzien in besonderer Weise. Zur Erklärung der Eigenschaften schlägt der Vf. eine Theorie der veränderlichen Konfigurationen der Sauerstoff-Wasserstoffverb. des Schwefels vor und diskutiert sie ausführlich. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1588—1617. 22/2. Kostroma. Lab. d. Gewerbeschule.) LUTZ.

Chr. Ries, *Entgegengesetztes Verhalten des Selens*. Der Vf. kann seine letzten Beobachtungen (cf. S. 1247) nicht mit den Ergebnissen von P. v. SCHROTTs Arbeit (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien. Math. Naturw. Kl. 115. Abt. IIa. 1; C. 1907. I. 7) in Einklang bringen. Die einschlägige Literatur wird zusammengestellt und besprochen. SCHROTT hielt das durch Erhitzen des amorphen Selens auf 200 bis 210° erhaltene krystallinische Selen für sehr labil, während der Vf. zu folgendem Schluß kommt: Erhitzt man amorphes Selen ohne Unterbrechung, bis kurz vor den F., so zeigt es je nach der Dauer der Erhitzung und Art der Abkühlung innerhalb mehr oder weniger weiter Grenzen einen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Dieser ist zunächst noch labil, doch sind die Wendepunkte schon nach wenigen Tagen konstant u. werden auch durch größere Temperaturschwankungen unterhalb 90° nicht beeinflusst.

Nicht das metallische Selen, wie SCHROTT behauptet, ist der Träger der Lichtempfindlichkeit. Das Maximum der Lichtempfindlichkeit liegt bei einer Temperatur, wo noch kein metallisches Selen gebildet ist. Die Lichtempfindlichkeit zweiter Art oder negative Lichtempfindlichkeit und der positive Temperaturkoeffizient sind gleichartige Erscheinungen. Die Lichtempfindlichkeit ist nicht um so größer, je größer das Leitvermögen ist.

Man muß folgende Arten des krystallinischen Selens unterscheiden: 1. solches mit nur negativem Temperaturkoeffizienten und positiver Lichtempfindlichkeit, Modifikation  $\alpha$ , am besten durch längeres Erhitzen auf 195° und rasche Abkühlung erhalten; 2. solches mit teilweise positivem Temperaturkoeffizienten und negativer Lichtempfindlichkeit, Modifikation  $\beta$ , durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 200° erhalten. Meist erhält man nur Gemische beider Modifikationen. Nach der SCHROTTschen Methode (rotes Se wird durch längeres Stehen unter Chinolin krystallinisch gemacht, zerrieben und gepreßt, wodurch es grau wird) erhält man nun die  $\alpha$ -Modifikation, falls das Se nicht noch erwärmt wird. Nach SMITH (Herst. des Präparates im amorphen Zustand, Krystallisieren durch nochmalige Erwärmung auf 100—217°) erhält man nach Wunsch die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Modifikation. MARCs Beobachtungen (Monographie 1907), die mit denen des Vfs. zum Teil nicht in Einklang stehen, erklären sich vielleicht aus der ganz anderen Herstellungsart der Präparate. (Physikal. Ztschr. 9. 228—33. 1/4. [28/1.]) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Sirk, *Über die langsame Vereinigung von Chlor und Wasserstoff in der Wärme.* Um eine Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit u. freier Energie zu finden, wird die langsame B. von *Chlorwasserstoff* im Dunkeln aus den Elementen untersucht. Wasserstoff, Chlor und Chlorwasserstoff werden in einem Gasometer gemengt, die Zus. des Gasgemisches bestimmt, dann dasselbe in ein auf 242° erhitztes Reaktionsgefäß und von da nach gemessener Zeit in die Analysiergefäße gepumpt. Die Analyse geschieht, indem der Wasserstoff gemessen wird, das Chlor nach Absorption durch KJ-Lsg. als J titriert wird, u. schließlich HCl durch überschüssiges KJO<sub>3</sub> gleichfalls in Chlor übergeführt und als solches titriert wird. Reaktionsraum und Verbindungsrohre werden sorgfältig vor Lichtzutritt geschützt. Die Rk. folgt keinem einfachen Gesetz, und es zeigen sich eine Reihe von Störungen in der Reproduzierbarkeit der Verss. Besondere Verss. zeigen, daß diese Störungen nicht auf Katalyse durch die Gefäßwände oder auf Autokatalyse durch den gebildeten HCl zurückzuführen sind. Die Anfangsgeschwindigkeit der untersuchten Rk. scheint zwar der Chlorkonzentration proportional und von der Konzentration von H und HCl innerhalb weiter Grenzen unabhängig zu sein, trotzdem ist aber der Verlauf der Rk. nicht ein unimolekularer, denn beim weiteren Fortschreiten der Rk. fallen die für eine unimolekulare Rk. berechneten Konstanten stark ab. Die Störung beruht zum Teil darauf, daß, wie es scheint, die Vorbehandlung des verwendeten Chlors aus noch unaufgeklärten Gründen auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Einfluß ist. Durch Stehen über Schwefelsäure (im Gasometer) wird das Gasgemisch weniger reaktionsfähig; wird das Chlor oder das Gemenge von Cl und H vorher belichtet oder erwärmt, so wird die B. von HCl beschleunigt. Es dürfte hier eine Art photochemischer Induktion vorliegen. Der kinetische Verlauf der B. von Chlorwasserstoff aus den Elementen ist demnach ein sehr komplizierter; die Verss. lassen sich also zu der beabsichtigten Auffindung einer Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und freier Energie nicht verwerten. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 545—65. 31/1. Berlin. Phys. chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

Th. Guilloz, *Über die Elektrolyse der verdünnten Salzsäure.* Vf. wendet sich gegen die Ansicht von DOUMER (S. 1251), daß bei der Elektrolyse verd. HCl das W. primär teilnehme, und weist an Hand der Arbeiten von NOYES und SAMMET (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 49; C. 1903. I. 912), von HABER u. GRINBERG (Ztschr. f. anorg. Ch. 14. 198. 329; C. 98. II. 1157. 1233) darauf hin, daß nur Cl<sup>-</sup> und H<sup>+</sup> die Leitfähigkeit besorgen, während die H<sup>-</sup> und OH<sup>-</sup> des W. keinen merklichen Anteil an ihr haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 581—82. [16/3.\*].) LÖB.

H. Wölbling, *Zur Chemie des Schwefelstickstoffs.* Der Vf. hat aus dem Schwefelstickstoff, N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, ein H-haltiges Reduktionsprod. gewonnen. N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> bildet mit vielen Halogenverb. fast momentan schön gefärbte Additionsprod. Die in dieser Weise reagierenden Halogenverb. gehören meist indifferenten, zwischen Metallen u. Nichtmetallen stehenden Elementen, wie Ti, Zr, Sb und Sn an; bei Sn u. Sb bilden nur Halogenverb. der höheren Valenzform derartige Additionsprodd., SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub>, AsCl<sub>5</sub>, PCl<sub>5</sub>, organische Halogenverb., wie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Phosgen und Benzylchlorid bilden keine solchen. Als Lösungsmittel eignet sich am besten CCl<sub>4</sub>; Bzl. u. Chlf. zeigen zum Teil störende Nebenrk.

*Verbindung mit Titanchlorid*, N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·TiCl<sub>4</sub>; braunrot, amorph, hygroskopisch, in allen Lösungsmitteln kaum l., zerfällt leicht (z. B. mit HCl und A.) in die Komponenten; reagiert mit W., KOH u. HNO<sub>3</sub> lebhaft, häufig unter Feuererscheinung und Entw. von braunem Rauch; brennt angezündet mit blauer Flamme; färbt sich oberhalb 100° dunkler und zers. sich später, ohne vorher zu schmelzen. — *Verb. mit Antimonpentachlorid*, N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·SbCl<sub>5</sub>; amorph, scharlachrot, fast unl. in organ. Lösungs-

mitteln, brennbar, zers. sich oberhalb 140° langsam; sehr beständig; eine Spaltung in die Komponenten war nicht ausführbar; zers. sich beim Erwärmen mit A. unter B. von Äthylsulfid, mit KOH unter Entw. von NH<sub>3</sub>, mit NH<sub>3</sub> unter B. von Antimonsäure, NH<sub>4</sub>Cl u. Ammoniumpolythionaten. — Verb. mit Zinnchlorid, (N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·SnCl<sub>4</sub>; bordeauxrot, amorph, kaum l.; der SbCl<sub>5</sub>-Verb. vielfach ähnlich; zers. sich mit NH<sub>3</sub> erst in der Wärme, brennt angezündet lebhaft; zers. sich bei 160° in ein gelbes Destillat und weißen Rückstand; zers. sich an trockener Luft unter Entw. von SO<sub>2</sub>.

*Chlorschwefel und N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>*. Erhitzt man eine Lsg. von N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> in CCl<sub>4</sub> mit der theoretischen Menge S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 Stdn. unter Rückfluß, so entsteht *Thiotriithiazylchlorid*, N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl, in benzolischen Lsgg. entstehen braune, amorphe Flocken der Zus. N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> = N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (?), nur bei einem sehr großen Überschuß entsteht auch in Benzollsg. wenig Thiotriithiazylchlorid, neben viel NH<sub>4</sub>Cl, S u. Polythionaten. Thiotriithiazylchlorid wird durch NH<sub>3</sub> unter Rückbildung von N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> und unter B. von Ammoniumsalzen zers., mit Piperidin reagiert es lebhaft, beim Erhitzen mit A. wird es vollständig zers. unter B. von Äthylsulfid. — *Bromschwefel und N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>*. Entgegen CLEVER u. MUTHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 340; C. 96. I. 685) erhielt Vf. in CS<sub>2</sub>-Lsg. ebenso in Benzollsg. Prodd. der Zus. N<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Br, nicht N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Br, dagegen in CCl<sub>4</sub>-Lsg. solche, welche in ihren Eigenschaften der Verb. N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Br ähneln. — *Selenchlorür und N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>*. In CCl<sub>4</sub> entsteht bei 24-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler eine olivfarbene, amorphe Verb. der annähernden Zus. N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit grünem, metallisch glänzenden Bruchstellen, die bei 167° nach Sintern schmilzt, von HNO<sub>3</sub> u. KOH-Lsg. stürmisch zers. wird, mit NH<sub>3</sub> lebhaft reagiert, beim Erhitzen mit Anilin oder Benzaldehyd zerfällt. In CS<sub>2</sub> als Lösungsmittel entsteht ein lockeres, schwarzbraunes, hygroskopisches, sehr reaktionsfähiges Pulver, das mit KOH, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> stürmisch reagiert, mit W. sich unter B. von Selenschwefel zers., ähnliche Rkk. zeigt wie N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl und sich beim Erhitzen auf 100° unter Sintern u. Rotfärbung zers. — *Schwefelwasserstoff und N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>*. N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> färbt sich in benzolischer Lsg. unter Absorption von H<sub>2</sub>S blutrot, dann entsteht ein Nd. von sehr zersetzlichen Ammoniumpolysulfiden. — *Alkoholisches Ammoniak und N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>*; es entstehen weiße, in W. l. Krystalle von Ammoniumthio-sulfat. — *Stannochlorid und N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>*. SnCl<sub>2</sub>-Lsg. entfärbt eine ca. 60° warme N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Lsg. momentan unter B. von in W. u. SS. l. Zinnammoniumchlorid u. schneeweißen, hexagonalen oder tetragonalen Krystallen (aus Piperidin + A.) von der annähernden Zus. NSH, vom F. 152° unter Bräunung und Gasentw. KOH und NH<sub>3</sub> spalten in der Wärme N ab, konz. HCl zers. unter Entw. von SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) reagiert plötzlich stürmisch unter Feuererscheinung; Cl-Gas löst sich in einer Suspension des Körpers in CCl<sub>4</sub> unter Geruch nach Chlorschwefel. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 281 bis 289. 4/3. [23/1.] Berlin. Chem. Lab. d. Bergakademie.)

BLOCH.

**Johannes Wachmuth, Über die Wärmeleitung in Gemischen zwischen Argon und Helium.** SCHWARZE hat für die reinen Gase A und He (Ann. der Physik [4] 11. 304. 1903) die MAXWELL-BOLTZMANNsche Theorie bestätigt gefunden, während WASSILJEWA für Gemische zweier Gase (Physikal. Ztschr. 5. 757; C. 1094. II. 1562) wechselnde Werte der Konstanten fand. Die Achse eines Glasrohres, das außen auf konstanter Temperatur gehalten wird, bildet ein Pt-Draht, der galvanisch geheizt wird. Ist der stationäre Zustand erreicht, so kann die durch Leitung abgegebene Wärme nach dem JOULEschen Gesetz berechnet werden, nachdem für den Verlust durch Strahlung und andere kleine Fehler korrigiert ist. Das A wird aus fl. Luft, das He aus Monazitsand gewonnen. Die D. des A wird zu 19,964, die des He etwas zu groß, zu 2,0375 gefunden. Die Zus. der Gemische wird aus der B. abgeleitet. Die Verss. werden bei 0 und 100° und bei Drucken zwischen 30 u. 100 mm ausgeführt. Der Wärmeleitungskoeffizient ändert sich nicht linear mit der Zus.; der konstante Faktor der MAXWELL-BOLTZMANNschen Formel, der für die

reinen monatomen Gase der Theorie entsprechend zu 2,5 gefunden ist, steigt für A-He-Gemische genau wie für  $O_2$ - $H_2$ -Gemische bis zu einem Maximum bei etwa 60% des leichteren Gases an, weil sich die Weglänge der Molekeln durch die Ggw. des anderen Gases ändert. Eine Durchrechnung der Zahlen zeigt, daß die Theorie keine brauchbare Formel zur Berechnung des Wärmeleitungskoeffizienten liefert, daß man aber Interpolationsformeln mit theoretischer Basis aufstellen kann. (Phy. sikal. Ztschr. 9. 235—40. 1/4. [Jan.] Halle a. S. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifsw.

De Forcrand, *Über die neutralen Carbonate der Alkalien und Erdalkalien*. Vf. stellt auf Grund schon vorhandener und neu bestimmter thermochemischer Daten folgende Reihe auf:

	Cal. für festes Carbonat
$Na_2O, aq. + CO_2$ (Gas) . . . . .	+76,88
$K_2O, aq. + CO_2$ (Gas) . . . . .	+94,26
$Rb_2O, aq. + CO_2$ (Gas) . . . . .	+97,42
$Cs_2O, aq. + CO_2$ (Gas) . . . . .	+97,53
$CaO, aq. + CO_2$ (Gas) . . . . .	43,30 (amorph oder gefällt)
$CaO, aq. + CO_2$ (Gas) . . . . .	42,00 (Kalkspat)
$CaO, aq. + CO_2$ (Gas) . . . . .	42,60 (Aragonit)
$Li_2O, aq. + CO_2$ (Gas) . . . . .	54,23
$SrO, aq. + CO_2$ (Gas) . . . . .	57,30
$BaO, aq. + CO_2$ (Gas) . . . . .	63,44.

Als angenäherte Dissoziations Temperaturen folgen aus des Vfs. Beziehung

$$\frac{Q}{T} = 30 \text{ die Werte:}$$

$CaCO_3$ (Aragonit) . . . . .	+1160°
$Li_2CO_3$ . . . . .	+1535°
$SrCO_3$ . . . . .	+1637°
$BaCO_3$ . . . . .	+1842°.

Als Bildungswärmen bei höheren Temperaturen und als Siedetemperaturen berechnet Vf. für:

$CaCO_3$ . . . . .	34,76 Cal.	886°
$Li_2CO_3$ . . . . .	44,20 „	1200°
$SrCO_3$ . . . . .	46,70 „	1284°
$BaCO_3$ . . . . .	51,70 „	1450°.

(Vergl. auch S. 5 und 1028.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 511—15. [9/3.\*].)

LÖB.

José Rodriguez Mourelo, *Über die Änderungen der Farbe des Calciumsulfids unter dem Einfluß des Lichtes*. Im Dezember 1903 fand der Vf., daß unter dem Einfluß des direkten Lichtes ohne Insolation ein Calciumsulfid violette Färbung annahm, ohne dabei die Fähigkeit zu verlieren, phosphoreszierend zu werden, während unter den gleichen Verhältnissen anderes  $CaS$ ,  $BaS$ ,  $SrS$  und  $ZnS$  diese Fähigkeit verloren. Er prüfte nun nach verschiedenen Verff. hergestellte *Calciumsulfide* auf eine etwaige Beziehung zwischen diesem Farbenwechsel durch Belichtung und der Phosphoreszenz im Dunkeln. Das Hauptresultat ist, daß *Farbenwechsel und Phosphoreszenz* voneinander unabhängige Erscheinungen sind. Der Farbenwechsel ist nicht die Wrkg. einfacher chemischer Rkk., wie z. B. einer Oxydation, sondern zeigt die direkte *chemische Wrkg. des Lichtes* an.

Aus den Einzelheiten der schwierig in Kürze wiederzugebenden Arbeit sei

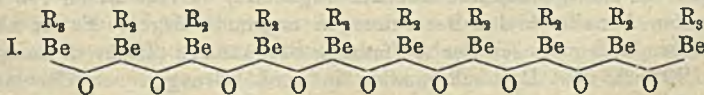
folgendes hervorgehoben: Calciumsulfid, dargestellt durch Erhitzen auf lebhaftes Rotglut von gebranntem Kalk mit Schwefeldampf im Porzellanrohr oder durch Erhitzen von gefälltem, nicht ausgewaschenem  $\text{CaCO}_3$  (das  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -haltig ist) mit S-Dampf auf lebhaftes Rotglut unter Zusatz von wenig Wismutsubnitrat, ist vielfach sehr phosphorescent und wird durch Tageslicht rötlich violett; aus calcinierten Muscheln und Eierschalen dargestelltes zeigt dagegen keine Farbenänderung; mit Kalk aus weißem Marmor hergestellt, zeigt es nur ausnahmsweise Farbenwechsel. Aus Kreide hergestelltes  $\text{CaS}$  zeigte keine Phosphorescenz. Alle Proben mit Farbenwechsel zeigen denselben rötlichvioletten Ton, nur in verschiedener Intensität und unabhängig vom Grad der Belichtung und von der Phosphorescenz.  $\text{CaS}$  aus Calciumsulfid, und -thiosulfat aus Gips + Kohle zeigt die erwähnten Eigenschaften nicht, dagegen solches aus  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaO}$  und S-Dampf oder reinem trockenem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas mit aktiven Substanzen, wie Wismutsubnitrat, Mangancarbonat u. -sulfat, gelbes Uranoxyd, Thoriumchlorid u. Calciumsulfat, denen in feiner Pulverform alkal. Verb.,  $\text{NaCl}$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , zugesetzt werden. Geht man von sehr reinen Materialien aus, reinem Kalk aus isländischem Doppelspat, reinem Calciumacetat, -oxalat oder -nitrat, so entsteht  $\text{CaS}$ , welches nicht phosphoresciert und gegen die Wrkg. des Lichtes inert ist. Sobald es aber intensiver Bestrahlung ausgesetzt ist, verwandelt sich die rein weiße Farbe in die violette. — Der Farbenwechsel durch die ganze Masse kommt von den sukzessiven Änderungen an der Oberfläche, so daß jedes phosphoreszierende oder nicht phosphoreszierende Teilchen für sich direkt der Einw. des Lichtes unterworfen sein muß, um sich zu färben. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 15—25. 15/1. 1908. 22/11. 1907. Lab. de chimie de l'Ecole sup. des Arts et Ind. Madrid.)

BLOCH.

B. Walter, *Über das Bandenspektrum des Calciumfluorids*. DUFOUR hat (cf. S. 926) beobachtet, daß die Banden des in einer sehr heißen Flamme verdampften  $\text{CaF}_2$  das ZEEMANSche Phänomen zeigen, und daß nach der Richtung der Ablenkung positive Elektronen angenommen werden müssen. Der Vf. hat früher das Spektrum des BREMERSchen Lichtes untersucht und ebenfalls anormale Erscheinungen gefunden. Er hat die Umkehrung aller Banden bis auf eine beobachtet; was vorher noch bei keinem Bandenspektrum gefunden worden ist. Der Vf. beschreibt seine Versuchsanordnung. (Physikal. Ztschr. 9. 233—34. 1/4. [13/2.] Hamburg. Phys. Staatslab.)

W. A. ROTH-Greifswald.

S. Tanatar und E. Kurowski, *Über benzoesaure Salze des Berylliums und Zirkoniums*. (Vgl. S. 102.) In Fortsetzung früherer Arbeiten wurden weitere Verb. dieser Elemente mit organischen SS. dargestellt. Bei der Einw. von benzoesaurem Natrium auf Berylliumacetat in verd. Essigsäure entsteht ein weißer, amorpher Nd, der bei  $100\text{--}120^\circ$  und schließlich bei  $125^\circ$  getrocknet wird. Die Verbindung,  $\text{Be}_{10}\text{R}_{22}\text{O}_9$ , ist in Aceton und Bzl. ll. Sie gibt nach der kryoskopischen Methode in Bzl. u. nach der Siedemethode in Bzl. oder Aceton Molekulargewichte zwischen 2500—2800. Nimmt man das Beryllium als vierwertiges Metall vom Atomgewicht 18,2 an, so erhält man die Formel  $\text{Be}_{10}\text{R}_{22}\text{O}_9$  (I), wo  $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$  ist. Nimmt



man zweiwertiges Beryllium an (Atomgewicht = 9,1), so wird man die Formel  $11\text{BeR}_2 + 9\text{BeO}$  erhalten. — Das entsprechende Zirkonsalz wird in ähnlicher Weise gewonnen, wie das Berylliumsalz. Nach dem Trocknen bei  $150^\circ$  erhält man

eine Verbindung  $Zr_2O_6R_6$ , die in Bzl. und Aceton ll. ist. Die Best. des Mol.-Gew. in Bzl. ergab 1170—1240. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1630—32. 22/2. 1908. [27/9. 1907.] Odessa, Univ.-Lab.) LUTZ.

Miles S. Sherill, *Die Gleichgewichtsverhältnisse der Chromate in Lösung*. Vf. geht von der Annahme aus, daß in den Lösungen von Chromaten neben den Prodd. der Dissociation  $H_2Cr_2O_7 \rightleftharpoons 2H^+ + Cr_2O_7^{2-}$  auch noch das Hydrochromation  $HCrO_4'$  in beträchtlicher Menge vorhanden ist, daß also neben dem obigen Gleichgewicht die Rkk.:  $HCrO_4' = CrO_4^{2-} + H^+$  und  $2HCrO_4' = H_2O + Cr_2O_7^{2-}$  eine wesentliche Rolle spielen. Um diese Annahme zu prüfen, werden gemeinsam mit F. M. Eaton, Alden Merrill und D. E. Ruß eine Reihe von Messungen ausgeführt. Nachdem durch Vorverss. über die Löslichkeit von Kaliumbichromat festgestellt worden war, daß das Lösungsgleichgewicht, also auch das vermutete Hydratationsgleichgewicht sich rasch einstellt, werden sorgfältig die Gefrierpunktserniedrigungen von Kaliumbichromat und von Chromsäure in großem Konzentrationsintervall gemessen. Ginge nur die erste der obigen Rkk. vor sich, so müßte das Verhältnis von gemessener zur normalen Gefrierpunktserniedrigung  $i = 3$  sein. Es zeigt sich aber, daß  $i$  mit wachsender Verdünnung steigt und bei den größten untersuchten Verdünnungen den Wert 3,33 erreicht. Das zeigt, daß Hydrochromation in den Lsgg. zugegen ist, u. es läßt sich aus den  $i$ -Werten ein ungefährer Wert für die Hydratationskonstante  $K_H$  (Gleichgewichtskonstante der dritten der obigen Rkk.) berechnen, und zwar ist nach den Verss. mit Kaliumdichromat  $K_H$  61, nach denen mit Chromsäure  $K_H$  27.

Von einer anderen Seite wird die Frage angegriffen, indem die Hydrolyse von Ammoniumchromat in verd. Lsgg. bestimmt wird. Das geschieht 1. indem die Leitfähigkeiten von Ammoniumchromatlsgg., denen Ammoniak zugesetzt wird, (um die Hydrolyse vollständig zurückzudrängen), gemessen werden. Für reines Ammoniumchromat wird dabei der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit bei 18° zu 141,3 gefunden. Aus den übrigen Werten ergibt sich, unter gewissen Annahmen die Dissociationskonstante  $K_1$  (Gleichgewichtskonstante der zweiten der obigen Rkk.) bei 18° zu  $5,7 \cdot 10^{-7}$ . Die Hydrolyse von Ammoniumchromat wird auch bestimmt, indem die Verteilung von Ammoniak zwischen Chloroform u. W. u. dann zwischen Chloroform und wss. Ammoniumchromatlsgg. gemessen wird. Es berechnet sich aus den Resultaten in guter Übereinstimmung mit dem obigen Ergebnis  $K_1$  bei 18° zu  $6,2 \cdot 10^{-7}$ , bei 25° zu  $7,4 \cdot 10^{-7}$ . Ammoniumchromat ist nach diesen Rechnungen in verd. Lsgg. etwa zu 2,7% hydrolysiert.

Ein dritter Weg wird schließlich eingeschlagen, indem die Löslichkeiten von Silberchromat in verd. Lsgg. von  $NH_3$  u. in verd. Salpetersäure untersucht werden. Das Löslichkeitsprod. von Silberchromat bei 25° wird so zu  $9 \cdot 10^{-12}$  berechnet. In Salpetersäurelsgg., die stärker als 0,075 n. sind, wird das Silberchromat zersetzt, und es scheidet sich als zweite feste Phase Silberdichromat aus. Das Löslichkeitsprodukt von Silberdichromat berechnet sich zu  $2 \cdot 10^{-7}$ . Für  $K_H$  und  $K_1$  werden aus diesen Messungen Resultate erhalten, die mit den obigen ziemlich gut übereinstimmen.

Die erhaltenen Werte für die Gleichgewichtskonstanten der Rkk., die in den Chromlsgg. vor sich gehen, sind alle nur ungefähre, da eine Reihe von zum Teile weitgehenden Annahmen den Berechnungen zugrunde liegen. Es ist aber jedenfalls bewiesen, daß entgegen der Auffassung SPITALSKYS (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 265; C. 1907. II. 669) Hydrochromation in verd. Lösungen von Chromsäure und Bichromaten in beträchtlicher Menge zugegen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1641—75. Dezember. [Sept.] 1907. Boston. Mass. Inst. of Technology.) BRILL.

F. D. Chattaway, *Ein Verfahren zum Niederschlagen von Kupfer auf Glas*



aus wässerigen Lösungen als dünne, stark reflektierende Haut, also die Herstellung eines Kupferspiegels. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 80. 88—92. — C. 1908. I. 710.)  
MEUSSER.

C. Paal u. Joseph Gerum, *Über das flüssige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs.* (Vergl. PAAL, AMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1398; C. 1905. I. 1494 und PAAL, GERUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2209; C. 1907. II. 213.) Die leicht in W. löslichen festen Palladiumhydrosole absorbieren als fl. Hydrosole so bedeutende Mengen H, daß dessen Messung gut ausgeführt werden kann. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß keineswegs die gesamte aufgenommene Wasserstoffmenge als Palladiumwasserstoffhydrosol in Lag. vorhanden ist; das absorbierte Gas dient vielmehr zum Teil katalytisch zur Überführung des im festen Pd-H-Hydrosol adsorbierten u. chemisch gebundenen O, ferner des im Lösungsmittel (W.) gelösten Luftsauerstoffs und schließlich der geringen Mengen des vom fl. Palladiumhydrosol adsorbierten O in W. Endlich kommt noch der vom Lösungsmittel aufgenommene H in Betracht. — Als Ausgangsmaterial dienten kolloidale Pd-Präparate mit verschiedenem Pd-Gehalt. Es zeigte sich ein Schwanken der Absorptionsfähigkeit bei den einzelnen Präparaten innerhalb weiter Grenzen, ein Verhalten, für das sich zurzeit keine Erklärung geben läßt. Jedenfalls besitzen die fl. Pd-Hydrosole ausnahmslos ein höheres Absorptionsvermögen für H, als bisher beim Pd beobachtet wurde.

Die Best. des H in derselben Weise wie beim festen Pd-H-Hydrosol, nämlich durch Erhitzen im CO<sub>2</sub>-Strom und Messung des dabei entwickelten H, lieferte schwankende u. viel zu niedrige Resultate. — Um die Menge des vom Pd-Hydrosol adsorbierten H messen zu können, führt man die Vers. in WINKLER-HEMPELSchen Gasbüretten aus, in denen Hg als Sperrflüssigkeit dient. Der H wurde aus chemisch reinem Zn und ebensolcher HCl dargestellt u. mehrfach gewaschen. Durch Heben des Niveaurohres füllt man die Bürette ganz mit Hg, saugt unter peinlichem Ausschluß von Luft 30—70 ccm H ein und notiert Volumen, Temperatur und Druck. Hierauf läßt man vorsichtig durch einen aufgesetzten Trichter die frisch bereitete kolloidale Pd-Lsg. in die Gasbürette eintreten u. spült mit einer gemessenen Menge (2—3 ccm) W. nach. Die Absorption beginnt sofort beim Eintreten der Pd-Lsg.; um die absorbierende Oberfläche derselben zu vergrößern, gibt man dem Meßrohr nach Schließen des unteren Hahnes eine fast horizontale Lage. Die mit verschiedenem Ausgangsmaterial, bezw. unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten 7 Vers. stellen Vff. in einer Tabelle zusammen u. veranschaulichen ihren Verlauf durch Kurven. Z. B. wurden beim ersten Vers. von den eingefüllten 36,83 ccm H durch 0,18 g des kolloidalen Pd-Präparats (mit 59,6% Pd, entsprechend 0,107 g Pd) in ca. 14 ccm W. in 100 Minuten 12,76 ccm (0°, 760 mm) absorbiert, mehr wurde nicht aufgenommen. Während des Vers. beobachtete man folgenden Absorptionsverlauf:

Zeit in Minuten . . .	5	8	11	17	24	30	40	55	65	100
ccm absorbierter H	1,2	4,3	5,3	7,4	9	9,6	11,6	13,2	13,6	14.

Von diesen 12,76 ccm kommen für gelösten und gebunden O und im Lösungsmittel gelösten H 4,34 in Abzug, so daß 8,42 ccm in Pd-Hydrosol okkludiert sind. Um festzustellen, ob nicht ein Teil des adsorbierten H an das in den Pd-Präparaten vorhandene Schutzkolloid übertragen wird, wurde ein Vers. unter Zusatz von protalbinsaurem Natrium ausgeführt, der jedoch keine anderen Werte gab als ohne dieses Salz; eine Reduktion der organischen Komponente findet also nicht statt. — Läßt man die Absorption in einem besonderen, an die Gasbürette angeschlossenen, kondensationsröhrenartigen Gefäß unter beständigem Schütteln erfolgen, so geht die Aufnahme des H schneller vor sich. Der für diesen Vers. benutzte App. ist durch eine Figur erläutert.

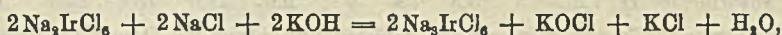
Aus den Verss. geht hervor, daß das Absorptionsvermögen der kolloidalen Pd-Präparate in Lsg., auf gleiche Mengen Pd bezogen, erhebliche Unterschiede zeigt, u. daß die fl. Hydrosole weit mehr H aufzunehmen vermögen als Palladiummetall, selbst in der feinen Verteilung des Pd-Mohrs, und als die festen Pd-Hydrosole. Während ein Vol. Pd-Mohr 873 Vol. H aufnimmt, absorbieren die fl. Pd-Hydrosole zwischen 926 und 2952 Volumina dieses Gases, wobei nur der H in Rechnung gezogen ist, der als Pd-Wasserstoff im fl. Hydrosol vorhanden sein muß. Das erhöhte Absorptionsvermögen der fl. Pd-Hydrosole ist jedenfalls auf die durch die außerordentlich feine Verteilung bedingte Vergrößerung der absorbierenden Flächen zurückzuführen. Besonders auffallend war die starke Gasabsorption eines Präparates mit 44,25% Pd während der ersten 10 Minuten des Verss. Das Atomverhältnis des Pd zum absorbierten H schwankte von 1:0,75 bis 1:2,4. — Bei dem Verss., den aufgenommenen H durch Erhitzen auf ca. 140° im CO<sub>2</sub>-Strom auszutreiben, erhielt man an Stelle von 10,8 ccm H nur 4,6, bezw. statt 12,77 nur 2,94. Da eine Reduktion der organischen Komponente, wie der Verss. zeigt, keine Wahrscheinlichkeit besitzt u., nach PAAL u. AMBERGER, nicht anzunehmen ist, daß bei 130—140° der größte Teil des absorbierten H vom Pd noch zurückgehalten wird, so läßt sich dieser Verlust vorläufig nicht erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 805—17. 21/3. [25/2.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Paal und Josef Gerum, *Über Palladiumwasserstoff* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1394; C. 1905. I. 1492 und das vorhergehende Referat.) Früher war nur das Vol. H bestimmt worden, welches der Pd-Wasserstoff beim Erhitzen abgibt. Vff. haben nunmehr mit Hilfe der im vorigen Referat erwähnten Apparatur die Menge des absorbierten H direkt ermittelt. Es wurde 0,1 g in 10 ccm W. suspendiertes Pd-Schwarz in einer H-Atmosphäre geschüttelt, wobei die Absorption nach 95 Min. beendet war:

Zeit in Minuten . . .	3	5	10	20	25	95
ccm absorbierter H . .	2	2,4	3,6	6,2	7,6	12,2.

Nach Abzug des anderweitig verbrauchten H bleiben 10,2 ccm (0°, 760 mm) als an Pd gebunden übrig. Auf 1 Vol. Pd kommen mithin 1204 Vol. H, was einem Atomverhältnis von 1:0,98 entspricht (PdH). Pd-Schwarz nimmt also in wss. Suspension erheblich mehr H auf, als bisher beobachtet wurde. Weit größer jedoch ist oft die Absorptionsfähigkeit der kolloidalen Pd-Präparate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 818—19. 21/3. [25/2.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Lothar Wöhler und W. Witzmann, *Die Oxyde des Iridiums*. (Vgl. S. 1152.) Man gewinnt *Iridiumdioxyd*, IrO<sub>2</sub>, zweckmäßig durch längeres Erhitzen einer Lsg. von Natriumiridiumchlorid, Na<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, mit Alkali. Hierbei erfolgt zunächst Reduktion des Tetrachlorids zu Sesquichlorid:



aus welchem dann mit Alkali unter Hilfe des Luftsauerstoffs des Dioxyd entsteht:  

$$2\text{Na}_2\text{IrCl}_5 + 6\text{KOH} = \text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{KCl} + 6\text{NaCl}; \text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{O} = 2\text{IrO}_2.$$

Zur Beschleunigung kann man O einleiten. Der entstandene Nd. von IrO<sub>2</sub> enthält noch Cl und Alkali; er läßt sich von diesen fast vollständig befreien, wenn man bis zum Verschwinden der Cl-Rk. mit NaOH u. darauf mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auskocht. Vor dieser Behandlung muß indessen das Oxyd in CO<sub>2</sub> oder N bei 400° getrocknet werden; in Luft oxydiert sich das Dioxyd leicht weiter. — Iridiumsalmiak ist als Ausgangsmaterial nicht geeignet, da Aminverb. entstehen. — Durch

Schmelzen von Ir mit KOH u.  $\text{KNO}_3$  erhält man gleichfalls kein ganz alkalifreies Prod.; die Methode ist nur zur Darst. kleiner Mengen geeignet. Ein Verf., den beim Ausziehen der Salpeterschmelze verbleibenden Rückstand mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. zu kochen, liefert ein Prod. mit zu wenig O.

Die bei der Fällung des Dioxyds aus Natriumiridiumchlorid auftretende violette Färbung stellt eine kolloidale Lsg. von  $\text{IrO}_2$  dar. Eine solche, in k., verd. Lsg. erhaltene violette Fl. hält sich wochenlang; aus ihr scheidet sich allmählich eine flockige, violette Modifikation des Dioxyds ab. Der Farbenumschlag in Blau beim Erhitzen ist auf eine beschleunigte Annäherung der kolloidalen Teilchen zurückzuführen; die blaue, alkal. Lsg. zeigt in gleicher Weise die Kriterien des kolloidalen Zustandes (Ultramikroskop, Diffusion, Kataphorese, Gelbildung). Die kolloidalen Teilchen wandern von der Kathode zur Anode, sind also negativ; durch positives, kolloidales Al- und Fe-Hydroxyd, sowie durch  $\text{BaCl}_2$ , findet Fällung statt. Wegen der Schutzwirkung des Alkalis besitzt die nicht durch Dialyse gereinigte Lsg. größere Widerstandsfähigkeit gegen Elektrolyte. Das ausgeflockte Dioxyd bildet in W. wieder eine blaue, kolloidale Lsg., die man durch geringen Zusatz eines Elektrolyten fällen kann. Ebenfalls kolloidaler Natur ist die blaue, salzsaure Lsg. des  $\text{IrO}_2$ . Durch Ausfällen einer dialysierten, blauen Lsg. mit Salzen gelangt man zu vollständig alkalifreiem Dioxyd. Als kolloidal erweist sich auch die beim Erwärmen der blauen Fl. erhaltene, grüne Lsg. — Die Farbe des  $\text{IrO}_2$  ist um so heller, aus je verdünnteren Lsgg. gefällt wurde; mit zunehmender Konzentration u. Temperatur nähert sich die Nuance dem Schwarz. Auch durch Wasserverlust tritt Dunkelfärbung ein. Ein schwarzes Prod. (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet) hatte 14,42% W. (ca. 2 Mol.); in  $\text{CO}_2$  bei  $200^\circ$  verlor es ca. 1 Mol.; der Rest dagegen zeigt sehr geringe Wassertension; die letzten Spuren W. entweichen erst bei  $760^\circ$ . Die widersprechenden Angaben über die Löslichkeit des  $\text{IrO}_2$  lassen sich erklären durch den verschiedenen Wassergehalt der untersuchten Prodd.; einen Überblick gibt folgende Tabelle:

$\text{IrO}_2$	2-n. KOH	n. KOH	2-n. $\text{H}_2\text{SO}_4$	konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	2-n. $\text{HNO}_3$	konz. $\text{HNO}_3$	3 konz. HCl, 1 konz. $\text{HNO}_3$	2-n. HCl	konz. HCl
frisch gefällt	unl.	nur beim Kochen spurenweise blau	k. nicht, h. langsam blau	ll. blau	k. langsam, h. schnell blau	k. langsam blau, h. schnell violett	rot-braun	k. langsam, h. schnell blau	k. blau, h. rot-braun
Exsiccator-trocken	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.	langsam rot-braun	h. blau	k. langsam blau, h. schnell rotbraun
bei $100^\circ$ getrocknet	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.	langsam rot-braun	unl.	k. unl., h. langsam braunrot

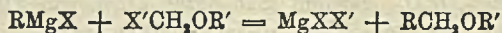
*Iridiumsesquioxyd*,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ , gewinnt man durch Einw. von Alkali auf eine Lsg. von Natriumiridiumsesquichlorid,  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NaCl} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre. Das bei Rotglut in  $\text{CO}_2$  entwässerte Prod. wird von Chlorid und Alkali gereinigt durch Kochen mit Soda, dann mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Im Verbrennungsofen bei ca.  $400^\circ$  entwickelt das bei  $200^\circ$  getrocknete Hydrat O; es findet Umlagerung in Ir u.  $\text{IrO}_2$ ,

statt ( $2\text{Ir}_2\text{O}_3 = \text{Ir} + 3\text{IrO}_2$ ), wobei infolge zu schnellen Erwärmens etwas O entweicht, was sich bei vorsichtigem Erhitzen vermeiden läßt. Bei der Darst. des  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  auf trockenem Wege (CLAUS, Journ. f. prakt. Ch. 39. 103) erhält man stets nur ein Gemenge von Dioxyd und Metall. Die Reindarst. von wasserfreiem  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  ist wegen der erforderlichen hohen Temperatur bisher nicht gelungen. — Hinsichtlich der Farbe des frisch gefällten und nicht ganz reinen Sesquioxydhydrats gelten ähnliche Verhältnisse wie beim Dioxyd; das zuerst aus verd. Lsg. fallende Prod. ist grünweiß bis dunkelgrün. In verd. KOH löst sich dasselbe kaum; verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst sehr langsam kolloidal mit olivgrüner Farbe, konz. rotgelb, wahrscheinlich zu Sulfat.  $\text{HNO}_3$  liefert unter Oxydation eine kolloidale Lsg. des blauen Dioxyds. Nur h. oder konz. HCl vermag zum komplexen Salz zu lösen. Die zunächst entstehende olivgrüne Lsg. ist eine kolloidale Auflösung des Oxyds; sie nimmt beim Konzentrieren rotgelbe Farbe an, welche Nuance dem komplexen Sesquichloridion,  $\text{IrCl}_6$ , eigen ist. — Das *Iridiumoxydul* scheint derart hohe Zersetzungsdrucke zu haben, daß auch sein Hydrat nicht bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist.

Zum *Iridiumtrioxyd*,  $\text{IrO}_3$ , gelangt man auf verschiedenen Wegen, doch betrug der O-Gehalt im Höchstoffalle 17,7% (statt 19,9%). Als bequemste Methode der Best. des Trioxydsauerstoffs erweist sich die Heranziehung der Oxydationswrkg. desselben gegen konz. HCl, analog der Braunsteinbest. nach BUNSEN. Die Darst. geschah durch Glühen von Ir mit  $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$ ; durch Schmelzen von Ir mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; durch Benutzung der Fähigkeit alkalihaltigen Iridiumdioxyds, sich beim Erhitzen in O höher zu oxydieren und schließlich durch anodische Oxydation bei der Elektrolyse einer stark alkal. blauen Dioxydlsg. bei  $20^\circ$ . — Bei den zwei Schmelzverff. erhält man neben einem schwarzen Rückstand eine blau bis grün gefärbte Lsg., über deren Charakter die verschiedensten Ansichten bestanden; dieselbe hat sich als eine Kolloidverb. des Dioxyds mit Alkali erwiesen. — Mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt  $\text{IrO}_3$  die Erscheinung, daß bereits in der Kälte O-Entw. eintritt, vielleicht infolge Entziehung von Alkali, daß aber dann die Zers. nur äußerst langsam fortschreitet. Auf A., Eg. und andere organische Substanzen wirkt  $\text{IrO}_3$  beim Kochen oxydierend. Ein alkalifreies  $\text{IrO}_3$  erwies sich als nicht herstellbar; aber auch bei Ggw. von Alkali ist ein Iridat des Trioxyds nur unvollkommen rein u. zeigt nicht den theoretischen O-Gehalt, da es von gleichzeitig entstehendem Alkaliperoxyd beim Auswaschen langsam reduziert wird. Der wechselnde Alkaligehalt entspricht einer Kolloidverb. mit dem Iridiumtrioxyd. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 323—52. 4/3. 1908. [11/12. 1907.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) JOST.

## Organische Chemie.

J. L. Hamonet, *Allgemeine Methode zur Darstellung der primären aliphatischen oder aromatischen Äther*. Durch die Publikation von REYCHLER (S. 716) veranlaßt, veröffentlicht Vf. seine bereits 1904 in den C. r. d. l'Acad. des sciences (C. 1904. I. 1195) erschienene Abhandlung nochmals in den Bull. Soc. Chim. de France. Nachzutragen ist hierbei die Darst. des *Methylamyläthers*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , Kp.  $91-92^\circ$ , aus Isobutylmagnesiumbromid und Monochlormethyläther. — Bei der Einw. des Chlormethyläthers auf die Organomagnesiumverb. wird nicht etwa sogleich ein Mol. des gesuchten Äthers im Sinne der Gleichung:



in Freiheit gesetzt, sondern es bildet sich, wie direkte Verss. bestätigt haben, zunächst eine Additionsverb. des Halogenmethyläthers mit der Mg-Verb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 254—58. 5/3. Paris. Chem. Lab. d. kath. Inst.) DÜSTERB.

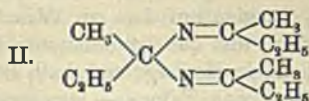
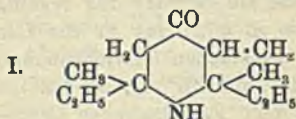
**Gabriel Bertrand u. P. Bruneau, Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten d-Talits.** Vf. haben durch einige Abänderungen des Verf. von E. FISCHER den d-Talit in krystallinischem Zustande in einer Ausbeute von 7,5% darstellen können. Man isomerisiert die d-Galaktonsäure teilweise zu d-Talonsäure durch 3-stdg. Erhitzen der 20%ig. Lsg. mit der gleichen Gewichtsmenge Pyridin im Rohr auf 130°, verwandelt die Pyridinsalze in Ca-Salze, konz. die Lsg. und läßt das Calciumgalaktonat auskrystallisieren. Die das Calciumtalonat enthaltende sirupöse Mutterlauge verd. man mit W., fällt sie in der Siedehitze mit Oxalsäure aus, filtriert, konz. das Filtrat und erschöpft es zur Entfernung gewisser Verunreinigungen mit Ä. Man engt darauf die wss. Fl. im Vakuum ein, erhitzt den resultierenden Sirup 5 Stunden auf dem sd. Wasserbade, um die S. möglichst in ihr Lacton zu verwandeln, löst den lactonisierten Sirup in der 3—4fachen Gewichtsmenge k. W. und behandelt die Lsg. unterhalb 0° in saurer Rk. mit 2,5%ig. Na-Amalgam, bis die Bildung von Talose — gemessen mit Hilfe von FEHLINGScher Lsg. — nicht mehr zunimmt. Man beendet die Reduktion bei 10—20° in neutraler oder schwach alkal. Fl. und entzieht derselben das gebildete d-Talit in Form seines Benzacetals mit Ä. Man engt darauf die wss. Fl. im Vakuum ein, erhitzt den Acetal wieder abgeschiedene sirupöse Talit wird mit dem 10fachen Gewicht absol. A. gekocht, die klare Lsg. nach einigen Stunden abgossen und der ungel. gebliebene Sirup nochmals der gleichen Behandlung unterworfen. Die vereinigten alkoh. Lsgg. überläßt man alsdann in einem verschlossenen Gefäß der Krystallisation. Der so gewonnene d-Talit, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, bildet kompakte, aus langen Prismen bestehende, zerfließliche Krystallkrusten von zuckerartigem Geschmack, F. 86° (MAQUENNEScher Block),  $[\alpha]_D^{18} = +3,05$  in 10%ig. wss. Lsg., all. in W. Tribenzacetal, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Nadeln, F. 206° (MAQUENNEScher Block), kl. in sd. A. (C. r. d'Acad. des sciences 146. 482—84. [2/3.\*])  
DÜSTERBEHN.

**L. Vanino, Zur Bildung geschwefelter Aldehyde. Thioformaldehyd, (HCSH)<sub>x</sub>,** stellt man in einfacher Weise dar, indem man 100 g Natriumthiosulfat schmilzt, mit 100 g konz. Formaldehydlsg. versetzt, diese Mischung in 100 g 38%ig. HCl gießt, das Magma auswäscht und aus Benzol oder Eisessig krystallisiert. Auch die Schwefelung anderer Aldehyde gelingt so unter Kühlung. Z. B. liefert der *Paraldehyd* geschwefelten Aldehyd, der in A., Lg., Methylalkohol ll. ist u. unscharfen F. hat. Auch der gewöhnliche Aldehyd reagiert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 367 bis 368. 14/3.)  
BLOCH.

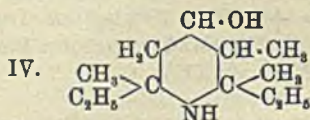
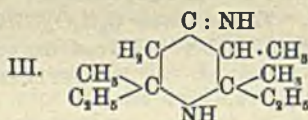
**C. Harries, Über die Moldispersion des Succindialdehyds.** Der Mitteilung des Vf. (S. 936) über den monomolekularen Succindialdehyd ist nachzutragen: D<sup>18</sup>. 1,069, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,424 09, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,426 17, n<sub>F</sub><sup>18</sup> = 1,437 54; Mol.-Refr. 20,59, 20,62, 21,11. Moldispersion  $\alpha - \gamma = 0,52$ . Die Werte weisen auf die Dialdoform und sprechen gegen eine Enolform. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 909—10. 21/3. [10/3.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)  
SCHMIDT.

**Wilhelm Traube, Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Methyläthylketon.** Während mit NH<sub>3</sub> gesättigtes Aceton bei längerem Stehen etwa 1% Triaceton- u. reichliche Mengen Diacetonamin liefert, besitzen die homologen Ketone ein so geringes Lösungsvermögen für NH<sub>3</sub>, daß bei ihnen analoge Kondensationen ausbleiben, falls man nicht durch Zugabe von A. die Aufnahmefähigkeit für NH<sub>3</sub> stark erhöht. — Als Vf. eine mit NH<sub>3</sub> gesättigte Mischung gleicher Vol. Methyläthylketon, CH<sub>3</sub>·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, und A. 2—3 Wochen sich selbst überließ, dann den Rest des NH<sub>3</sub> durch Erwärmen vertrieb, die doppelte Menge der zur Neutralisation erforderlichen Oxalsäure in A. suspendiert hinzugab, erwärmte und den entstehenden Nd. mit

absol. A. auskochte, blieb primäres  $\text{NH}_4$ -Oxalat zurück, während das saure Oxalat einer Base  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON}$  in Lsg. ging. Diese Base (Ausbeute 25% der Theorie) zeigt im Verhalten größte Ähnlichkeit mit dem Triacetonamin und dürfte deshalb das  $\alpha, \alpha', \beta$ -Trimethyl- $\alpha, \alpha'$ -diäthyl- $\gamma$ -ketopiperidin (I.) sein. Eigentümlich riechendes Öl;  $\text{Kp}_{30}$ . 157—159°,  $\text{Kp}_{760}$ . 247°; wl. in W., mischbar mit A., Ä., Bzl. — Nitrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON} \cdot \text{HNO}_3$ . Nadelchen aus W.; F. 169—172° unter Zers. — Durch längeres Einwirkenlassen von  $\text{NH}_3$  auf alkoh. Methyläthylketon im geschlossenen Gefäß u. Verdunstenlassen unter Ausschluß von W. hat THOMÆ (Arch. der Pharm. 243. 294; C. 1905. II. 115) das „Methyläthylketonammoniak“,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3$ , erhalten, dem er



Formel II. gibt. Vf. ist jedoch der Ansicht, daß diese Base das *Imid* (III.) seines Trimethyldiäthylketopiperidins sei; tatsächlich konnte er dann auch durch Einw. von wss. Oxalsäure aus der THOMÆschen Verb. das pentaalkylierte  $\gamma$ -Piperidon erhalten, während er — im Gegensatz zu THOMÆ — bei gewöhnlicher Temperatur einen weitergehenden Zerfall unter Rückbildung von Methyläthylketon und  $\text{NH}_3$  nicht beobachtete. — Von Na-Amalgam wird das Trimethyldiäthyl- $\gamma$ -ketopiperidin in salzsauer erhaltener Fl. leicht zu einem Gemisch zweier stereoisomerer  $\alpha, \alpha', \beta$ -Trimethyl- $\alpha, \alpha'$ -diäthyl- $\gamma$ -oxypiperidine (IV.) reduziert, die sich durch die verschiedene

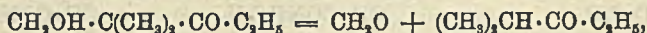


Löslichkeit ihrer sauren Oxalate (vielleicht allerdings nicht vollständig) scheiden lassen. Das noch ungetrennte Alkamin ist ein sehr dickes, unangenehm riechendes Öl;  $\text{Kp}_{30}$ . 140°; wl. in W., mischbar mit A. und Ä. — Die in A. schwerer l. Anteile des Oxalats,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , schm. bei 208° unter Zers. — Erhitzt man das aus diesem Salz gewinnbare Alkamin mit Benzoylchlorid einige Stunden auf 160°, so bildet sich ein in W. ll., beim Erkalten glasartig erstarrendes *Chlorhydrat des Benzoylalkamins*, aus welchem die *freie Benzoylverb.* durch Alkalien als ein auch im Vakuum nicht unzers. destillierbares, in A. u. Ä. ll., in W. wl. Öl abgeschieden wird. — Bringt man die Base mit der berechneten Menge 7%ig.  $\text{HCl}$  zusammen, so entstehen nach dem Umlösen bei 230° schm. Krystalle des Salzes  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , während beim Abdampfen der Mutterlauge ein zweites, in W. sl. Chlorhydrat als spröder Rückstand hinterbleibt. — Ähnlich wie die Benzoesäureester des Triacetonalkamins und analoger Basen wirken auch die Salze der Benzoylverb. aus den beiden Trimethyldiäthyl- $\gamma$ -oxypiperidinen in wss. Lsg. örtlich anästhesierend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 777—82. 21/3. [10/2.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) STELZNER.

E. E. Blaise und I. Herman, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkderivate. Ketonalkohole.* Die durch Einw. der  $\beta$ -acetoxylierten Säurechloride auf die gemischten Organozinkverb. entstehenden acetoxylierten Ketone gehen bekanntlich unter dem Einfluß von Alkali, wenn das  $\alpha$ -C-Atom noch ein H-Atom enthält, direkt in die korrespondierenden  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone über, ohne Ketonalkohole zu bilden. Vf. haben nun das Verhalten der am  $\alpha$ -C-Atom disubstituierten  $\beta$ -acetoxylierten Ketone gegenüber Alkali studiert und gefunden, daß dieselben unter bestimmten Versuchsbedingungen sehr leicht  $\alpha, \alpha$ -disubstituierten

$\beta$ -Ketonalkohole liefern, daß letztere aber gegen verd. Alkalien in der Hitze sehr unbeständig sind. Das aus der Acetoxypivalinsäure durch Einw. von Thionylechlorid erhaltliche *Acetoxypivalinsäurechlorid*, welches im Vakuum ohne Zers. sd., kondensiert sich mit  $C_2H_5ZnJ$  zu *Acetoxypseudobutyläthylketon*,  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_2)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , F. 27°, Kp<sub>14</sub>. 98—99°. Verd. wss. Natronlauge verseift dieses Acetat in der Kälte glatt zum *Oxypseudobutyläthylketon*, Fl., Kp<sub>2</sub>. 88°, welches alle charakteristischen Keton- u. Alkoholderivate bildet. Wird die Verseifung dagegen durch 10%ig. Kalilauge in der Siedehitze ausgeführt, so entsteht Ameisensäure, Formaldehyd u. eine Reihe fl. Prodd., die sich in eine Fraktion vom Kp. 115—130° u. eine solche vom Kp<sub>2</sub>. 63—130° zerlegen ließen. Die Fraktion vom Kp. 115—130° bestand aus einem Gemisch von *Äthylisopropylketon*, Kp. 113—115°, und einem *ungesättigten Keton* C<sub>7</sub>, Kp<sub>60</sub>. 55—56°, von kräftigem, campherartigem, etwas stechendem Geruch, welches in der Kälte HBr unter B. eines gesättigten Bromketons vom Kp. 65° addiert. Die Fraktion vom Kp<sub>2</sub>. 63—130° erwies sich als ein Gemisch aus unverändertem Ausgangsmaterial, einer geringen Menge einer Verb. vom Kp. 63° und einem *Polymeren* des oben erwähnten ungesättigten Ketons, Kp<sub>2</sub>. 101—103°, welches sich stets bei der Dest. des ersteren unter normalem Druck bildet.

Die B. des Formaldehyds, bezw. der Ameisensäure und des Äthylisopropylketons erklärt sich durch eine einfache Spaltung in folgendem Sinne:



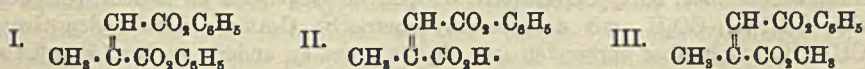
während die B. des ungesättigten Ketons nur durch eine molekulare Umlagerung oder eine sekundäre Rk. verständlich wird. In Anbetracht seines niedrigen Kp. u. seines Verhaltens gegen  $KMnO_4$  — es scheint ein  $\alpha$ -Diketon zu entstehen — dürfte dem ungesättigten Keton die Formel  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$  zukommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 479—81. [2/3\*.] DÜSTERBEHN.

Arthur Rosenheim, *Über Antimonthioglykolsäure*. Die von ROSENHEIM und DAVIDSOHN (Ztschr. f. anorg. Ch. 41. 246; C. 1904. II. 1107) angegebene Formel  $Sb(SCH_2CO_2H)_2 \cdot 12H_2O$  ist zu streichen, ihre Aufstellung erfolgte auf Grund eines Versuchs in der Berechnung der Sb-Werte. Die richtig gestellten Berechnungen (39,25 u. 39,31% Sb statt 19,62 u. 19,65%) bestätigen die von KLASON u. CARLSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 737; C. 1906. I. 1089) aufgestellte Formel  $HO_2C \cdot CH_2S \cdot SbOCO \cdot CH_2 \cdot S$ , die 39,88% Sb verlangt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 359—60.

4/3. [24/1.] Wissenschaftl.-chem. Lab. Berlin N.)

BLOCH.

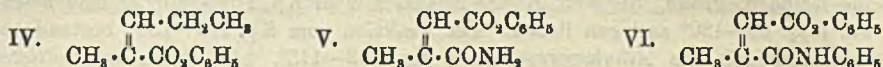
Rosalind Clarke, *Über Phenylester der Mesaconsäure*. Vf. hat die kürzlich von ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 353. 139; C. 1907. II. 136) veröffentlichten Arbeiten auf dessen Veranlassung fortgesetzt. *Mesaconsäurephenylester*,  $C_{17}H_{14}O_4$  (I.). Aus Mesaconylchlorid mit der diäquimolekularen Menge Phenolnatrium in Toluol beim Kochen. Gelbliche Blättchen aus  $CS_2$ , F. 66—67°. — *Mesacon- $\alpha$ -phenylestersäure*,  $C_{11}H_{10}O_4$  (II.). 5 g Phenylester in wss. Aceton (3 Tle. Aceton + 1 Teil W.) werden mit 1 g KOH in wenig W. gekocht. Nadeln aus PAe., F. 99°, ll. in A., Ä., Bzl. — *Mesaconsäure- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylester*,  $C_{11}H_{12}O_4$  (III.). Aus Mesacon- $\beta$ -methylester-



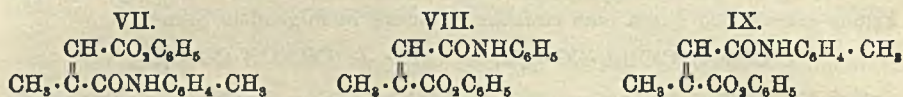
säure- $\alpha$ -chlorid (l. c.) u. Natriumphenolat in Ä. beim Erwärmen. Kp<sub>13</sub>. 166°, F. 45 bis 46°. Die Mesacon- $\beta$ -phenylestersäure konnte nicht erhalten werden, weil sich eine halbseitige Phenylesterifizierung nicht ausführen läßt, wohl aber Ester dieser

S. — *Mesaconsäure- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylester*,  $C_{13}H_{12}O_4$  (IV.). Aus Mesacon- $\alpha$ -methyl-estersäure- $\beta$ -chlorid und Natriumphenolat,  $Kp_{20}$ , 176°, F. 23—25°.

Aus gleichen Mengen vorstehend beschriebener Mesacon- $\alpha$ -phenylestersäure u.  $PCl_5$  in  $CHCl_3$  wurde *Mesacon- $\alpha$ -phenylestersäure- $\beta$ -chlorid* dargestellt. Krystallinische Masse. — *Mesacon- $\beta$ -amidsäure- $\alpha$ -phenylester*,  $C_{11}H_{11}NO_3$  (V.). Beim Einleiten von trockenem  $NH_3$  in die äth. Lsg. von Mesacon- $\alpha$ -phenylestersäure- $\beta$ -chlorid. Weiße Nadeln aus Ä. oder  $CCl_4$ , F. 114—115°, ll. in A.,  $CHCl_3$ . — *Mesacon- $\beta$ -anilidsäure- $\alpha$ -phenylester*,  $C_{17}H_{15}NO_3$  (VI.). Aus Anilin u. Mesacon- $\alpha$ -phenylestersäure- $\beta$ -chlorid



in Ä. Weiße Krystalle aus Ä. oder  $CCl_4$ , F. 121°. ll. in  $CHCl_3$ , Bzl. — *Mesacon- $\beta$ -p-toluididsäure- $\alpha$ -phenylester*,  $C_{15}H_{17}NO_3$  (VII.). Analog mit p-Toluidin. Gelbliche Nadeln aus A., F. 129—130°, ll. in Bzl.,  $CHCl_3$ . — *Mesacon- $\alpha$ -anilidsäure- $\beta$ -phenylester*,  $C_{17}H_{15}NO_3$  (VIII.). Aus Phenolnatrium und Mesacon- $\alpha$ -anilidsäure- $\beta$ -chlorid (l. c.) in Ä. Weiße Kryställchen aus  $CCl_4$ , F. 114—115°, ll. in A. u. Ä. — *Mesacon- $\alpha$ -p-toluididsäure- $\beta$ -phenylester*,  $C_{18}H_{17}NO_3$  (IX.). Analog aus Mesacon- $\alpha$ -p-toluidid-



säurechlorid u. Phenolnatrium. Gelbliche Nadeln aus A., F. 122°, ll. in Bzl.,  $CHCl_3$ . Der Phenylester der Mesaconsäure spaltet, wie der Phenylester der Fumarsäure, bei höherer Temperatur  $CO_2$  ab. Diese Zers. wird näher untersucht. (LIEBIGS Ann. 359. 188—95. 26/3. [19/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

H. Trefljew, *Über die Kondensation von Maleinsäure mit Acetessigester*. Durch Einw. von Acetessigester auf maleinsaures Natrium in Ggw. von Eg. wurde ein neues *Kondensationsprodukt*,  $C_{11}H_{14}O_5$ , erhalten; Krystalle vom F. 137°; ll. in Ä., A., Eg. Die Ausbeute ist gering. Das analysierte Calciumsalz weist auf eine einbasische Säure. Die Struktur dieser Verb. konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden. — Fumarsäure reagiert nicht unter den bezeichneten Bedingungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1618—21. 22/2. Charkow. Univ.-Lab.) LUTZ.

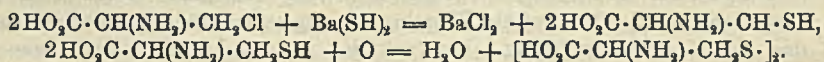
Emil Fischer u. Helmuth Scheibler, *Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung*. II. (L. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 489; C. 1907. I. 876.) Wie bei d-Alanin, l-Leucin, l-Phenylalanin u. l-Asparaginsäure geht auch beim aktiven Valin ( $\alpha$ -Amino-isovaleriansäure) die Umwandlung in aktive Bromvaleriansäure durch Nitrosylbromid glatt von statten, aber diese Bromverb. liefert bei der Behandlung mit  $NH_3$  nicht den optischen Antipoden, sondern das gleiche Valin, welches als Ausgangsmaterial gedient hat. Da es ziemlich unwahrscheinlich ist, daß hier zweimal eine WALDENsche Umkehrung stattfindet, so dürfte die B. der Bromisovaleriansäure aus dem Valin ohne Änderung der Konfiguration verlaufen. Diese überraschende Ausnahmestellung des Valins scheint durch die Wirkung der Isopropylgruppe bedingt zu sein, welche hier,  $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ , im Gegensatz zu Leucin,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ , mit der das asymmetrische C-Atom enthaltenden Gruppe  $CH \cdot NH_2$  unmittelbar verbunden ist. Das erinnert an andere, in der Literatur ausgegebene Wirkungen der Isopropylgruppe, die vielleicht in das Kapitel der sogenannten sterischen Hinderungen einzureihen sind, z. B. findet auch die Einw. von wss.  $NH_3$  auf  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure bei 25—37° viel langsamer statt, als bei  $\alpha$ -Bromisocaproensäure, und das Gleiche gilt für  $\alpha$ -Bromisovalerylglycin. Gegenüber Silber-



oxyd und Alkalien scheint sich die aktive Bromisovaleriansäure aber den übrigen Bromfettsäuren gleich zu verhalten, denn die Ca-Salze der beiden Oxyssäuren, die einerseits durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  und andererseits durch  $\text{KOH}$  bereitet waren, drehen verschieden. Doch ist diesen Verss. noch keine entscheidende Bedeutung beizumessen, da die Ca-Salze nicht die Garantie der Reinheit bieten.

Zur *Verwandlung von l-Valin in aktive  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ , Mol.-Gew. 181,03, wurde Formyl-l-valin mit wss.  $\text{HBr}$  von 10% gekocht, zur wss. Lösung des entstandenen bromwasserstoffsäuren Valins  $\text{HBr}$  zugesetzt,  $\text{Br}$  eingetropt und ein kräftiger Strom von  $\text{NO}$  in die Fl. eingeleitet. Krystalle (aus  $\text{PAe.}$ ), wird bei  $42^\circ$  weich und schm. vollständig bei  $43,5^\circ$  (korr.);  $\text{Kp}_2$ . 95–100°,  $\text{Kp}_{0,5}$ . 85–90°; l. in 70–80 Tln. W. von gewöhnlicher Temperatur;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in reinem Bzl. =  $+22,8^\circ$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in wss. Lsg. =  $+9,0^\circ$ ; gibt mit der fünffachen Menge von wss.  $\text{NH}_3$  (25%) bei  $100^\circ$  oder mit fl.  $\text{NH}_3$  bei gewöhnlicher Temperatur *l-Valin*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (117,09),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in 20%ig.  $\text{HCl}$  =  $-24,6^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 889–93. 21/3. [11/3.\*] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Emil Fischer u. Karl Raske, *Verwandlung des l-Serins in aktives, natürliches Cystin*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3717; C. 1907. II. 1689.) Erwärmt man  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -chlorpropionsäure mit Bariumhydrosulfid, so entsteht nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  durch Oxydation mit Luft Cystin, wahrscheinlich nach:



Vor der ersten Synthese von E. ERLÉNMEYER JUN. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2720; LIEBIGS Ann. 337. 241; C. 1903. II. 827; 1905. I. 242) hat das neue Verf. den Vorzug, daß alle Verwandlungen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur rasch und mit den aktiven Substanzen ohne wesentliche Racemisation verlaufen. Aus optisch-aktivem, natürlichem Serin entsteht so aktives, natürliches Cystin, woraus zu schließen, daß natürliches Cystin in sterischer Beziehung dem natürlichen Serin und Alanin entspricht. — Für die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1057. 3717; C. 1907. I. 1318; II. 1689) aufgestellten *Konfigurationsformeln* der beiden letzten Aminosäuren war die Richtigkeit der von NEUBERG u. SILBERMANN abgeleiteten Formel für die aktive Glycerinsäure Voraussetzung. Da die Gültigkeit dieser Formel von NEUBERG (Biochem. Ztschr. 5. 451; C. 1907. II. 1156) selbst in Zweifel gestellt ist, so fallen auch die für l-Serin u. d-Alanin abgeleiteten sterischen Formeln, und es muß eine neue Grundlage für die Ermittlung ihrer Konfiguration gesucht werden. — Von dem zu den Verss. benötigten racemischen, reinen Serin erhielten die Vff. nach LEUCHS u. GEIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2644; C. 1906. II. 1396) 340 g aus 5 kg Dichloräther.

*Krystallisiertes Bariumhydrosulfid*; zur Darst. leiteten die Vff. in eine h., klare Lsg. von kryst.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in der gleichen Menge Wasser unter Erhitzen auf dem Wasserbad 3 Stdn. kräftig  $\text{H}_2\text{S}$  ein, ließen unter weiterem Einleiten erkalten und verdampften nach dem Filtrieren bei etwa 15 mm Druck auf  $\frac{1}{2}$  des Volumens; farblose, an der Luft ziemlich rasch gelb werdende Krystalle. — Zur *B. von dl-Cystin aus dl- $\alpha$ -Amino- $\beta$ -chlorpropionsäure* wurde letztere mit  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ -Lsg., die durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in Barytwasser erhalten war, besser mit solcher aus krystall.  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ , im Rohr  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt. *dl-Cystin*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$  (Mol.-Gew. 240,23) bildet eine farblose Masse von sehr kleinen Kryställchen, mkr. Kugeln oder Nadeln und dünnen Prismen von den von K. A. H. MÖRNER (Ztschr. f. physiol. Ch. 28. 605; C. 1900. I. 46) beschriebenen Eigenschaften. In gleicher Weise entsteht aus l- $\alpha$ -Amino- $\beta$ -chlorpropionsäure *l-Cystin* von  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{HCl}$  =  $-209,6^\circ$ , teils sechsseitige Täfelchen, teils (aus der mit Essigsäure versetzten

ammoniakalischer Lsg.) mkr., kurze, anscheinend rechteckige Prismen oder auch flächenreichere Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 893—97. 21/3. [11/3.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

G. Stadnikow, *Über die  $\alpha$ -Propioniminoessigsäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1581—84. — C. 1908. I. 20) LUTZ.

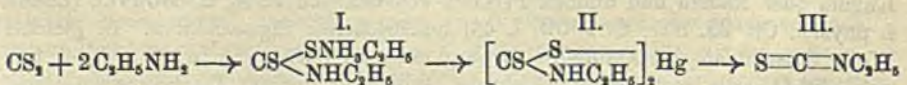
G. Stadnikow, *Über die  $\alpha$ -Propioniminobuttersäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1584—88. — C. 1908. I. 21.) LUTZ.

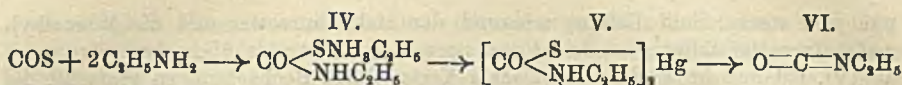
Z. Gatin-Gruzewska, *Über die Zusammensetzung der Stärke*. Vf. beschreibt eine Methode, die gestattet, *Amylopektin* und *Amylose* zu trennen. Dieselbe besteht in der Einw. einer sehr verd. alkal. Lsg. auf die Stärkekörner. Dabei quillt das die Kornumhüllung bildende *Amylopektin*, W. dringt ein und löst die *Amylose*, die in die äußere Lsg. diffundiert. Durch Neutralisieren tritt wieder Schrumpfung der Umhüllung ein. Das *Amylopektin* bildet in stärker alkal. Fl. opaleszierende Lsgg.  $[\alpha]_D = +221^\circ$ . Die wss. Lsg. von *Amylose* zeigt  $[\alpha]_D = +182,4^\circ$ . (Vgl. das nachfolg. Ref.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 540—42. [9/3.\*].) LÖB.

L. Maquenne, *Bemerkungen zu der Mitteilung von Mme. Gatin-Gruzewska*. Vf. weist nochmals (S. 1264) auf die Übereinstimmung seiner früheren Beobachtungen mit den von GATIN-GRUZEWSKA hin (vgl. das vorhergehende Referat), bemerkt, daß auch *Amylopektin* sich mit J färbe, und erörtert einige Möglichkeiten über die Natur und die Beziehungen von *Amylose* zu *Amylopektin*. Auch durch Kochen von Stärke mit hypertonschen Salzlsgg. kann man *Amylose* durch einfache Filtration von *Amylopektin* trennen; letzteres bleibt ungelöst und gibt bei mehrmals wiederholter gleicher Behandlung seinen *Amylosegehalt* vollständig ab. Ähnlich wirke Kalkwasser. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 542—45. [9/3.\*].) LÖB.

Oswin W. Willcox, *Zersetzungscurven einiger Nitrocellulosen amerikanischer Herkunft*. Nach der Methode von OBERMILLER (Mitt. Berl. Bezirksverein d. Ver. Dtsch. Chemiker; C. 1905. I. 772) wurde eine abgewogene Menge von *Nitrocellulose* in einem evakuierten Rohr auf  $140^\circ$  erhitzt und die hierbei entwickelte Gasmenge durch die Druckzunahme eines angeschlossenen Manometers bestimmt. Für die Geschwindigkeit der Zers. ergaben sich verschiedene Gesetze, je nachdem das Rohr dauernd gefüllt gelassen oder nach kürzeren Zeitabschnitten (15 Min.) immer wieder ausgepumpt wurde. Die Ggw. der gasförmigen Zersetzungsprodd. scheint die Zers. katalytisch zu beschleunigen. Für jede einzelne Sorte der Schießbaumwolle wurde eine bestimmte Kurve gefunden; je stabiler die Nitrocellulose ist, um so langsamer erfolgt natürlich die Zers. Trägt man die pro Stunde erhaltene Gasmenge als Ordinata und die Temperatur als Abszisse auf, so erhält man bei  $140$  und  $146^\circ$  je einen Knickpunkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 271—81. Febr. 1908. [11/11. 1907.] Chem. Lab. Sandy Hook Prouving Ground.) SACKUR.

Richard Anschütz, *Über eine neue Bildungsweise der Isocyansäureäther*. Wenn man die HOFMANNsche Senförlk. anstatt mit Schwefelkohlenstoff mit Kohlenoxy-sulfid ausführt, sollte man die B. von *Isocyansäureestern* erwarten:





Diese Rkk. versucht Vf. auszuführen. Bei der Zers. der Metallsalze der Alkylcarbaminthiolsäuren mußte hier W. ausgeschlossen werden, weil die Isocyansäureester von W. zers. werden.

Zunächst versucht Vf., die HOFMANNsche Rk. mit dem trocknen Metallsalz der *Dithioäthylcarbaminsäure* zu wiederholen. Das Äthylammoniumsalz dieser Säure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2$  (I.) entsteht aus  $\text{CS}_2$  u. 2 Mol. Äthylamin in Ä., F.  $102^\circ$ . Mit  $\text{HgCl}_2$  in Acetonlsg. wurde hieraus das Hg-Salz  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2\text{Hg}$  (II.) dargestellt. Gelbliche Nadelchen. Dies Salz liefert beim Erhitzen für sich auf  $150\text{--}160^\circ$  *Äthylsenföhl* (III.) in schlechter Ausbeute, daneben entstand Schwefelkohlenstoff. Im Rückstand befand sich symm. Diäthylsulfoharnstoff.

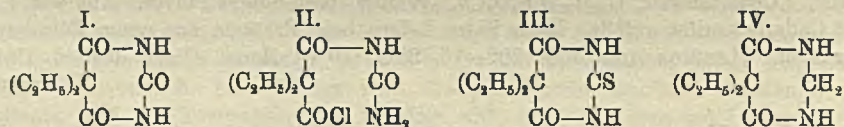
In analoger Weise wurde nun Kohlenoxysulfid untersucht. Äthylammoniumsalz der *Äthylcarbaminthiolsäure*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SN}_2\text{O}$  (IV.). Beim Einleiten von COS in einer äth. Lsg. von Äthylamin. Weiße Nadeln, F.  $88\text{--}89^\circ$ . Äußerst hygroskopisch. Zers. sich mit W. Isobutylammoniumsalz der *Isobutylcarbaminthiolsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SN}_2\text{O}$  (analog IV.) entsteht analog aus Isobutylamin. Ziemlich beständige Blättchen, F.  $102^\circ$ . Fällt man die Lsgg. der eben beschriebenen Salze mit einer Acetonlsg. von  $\text{HgCl}_2$ , so erhält man je nach den Mengenverhältnissen entweder die neutralen Quecksilbersalze (V.) oder Quecksilberchloriddoppelsalze. Beim Erhitzen liefern die neutralen Quecksilbersalze fast ausschließlich die symm. Dialkylharnstoffe, während die Quecksilberchloriddoppelsalze die Isocyansäureester liefern. Äthylcarbaminthiolsaures Quecksilber,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONS})_2\text{Hg}$ , entsteht aus konz. wss. Lsg. mit der berechneten Menge  $\text{HgCl}_2$  in Aceton. Weißer Nd., l. in A. u. Ä. Liefert beim Erhitzen nur Spuren des Isocyansäureesters, dagegen Kohlenoxysulfid, symm. *Diäthylharnstoff* u. rotes Quecksilbersulfid. Das Quecksilberchloriddoppelsalz  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONS})_2\text{Hg}, \text{HgCl}_2$  wurde analog mit der doppelten Menge  $\text{HgCl}_2$  erhalten. Weißer Nd. Liefert beim Erhitzen *Isocyansäureäthylester* u. schwarzes Quecksilbersulfid. Beide Quecksilbersalze liefern beim Kochen mit W. symm. Diäthylharnstoff. In ganz analoger Weise wurden die beiden Quecksilbersalze der *Isobutylcarbaminthiolsäure* dargestellt. Auch hier lieferte das neutrale Quecksilbersalz beim Erhitzen symm. *Diisobutylharnstoff*; das Quecksilberchloriddoppelsalz dagegen *Isocyansäureisobutylester* (*Oxocarbylisobutylimid*, *Carbonylisobutylimid*),  $\text{OCNCH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Heftig riechende, farblose, leicht bewegliche Fl.  $\text{Kp}_{760} 101,5^\circ$ . Von der Isobutylcarbaminthiolsäure wurden noch dargestellt: Kupfersalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cu}$ . Gelber, körniger Nd. aus wss. Lsg. mit  $\text{CuCl}_2$ . Cadmiumsalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cd}$ . Weißes, beständiges Pulver. Aus wss. Lsg. mit Cadmiumsulfat gefällt. Beide Salze liefern beim Erhitzen nur symm. Diisobutylharnstoff. (LIEBIGS Ann. 359. 202—16. 26/3. [19/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)  
POSNER.

Alfred Einhorn, *Über neue Arzneimittel*. (Vierte Abhandlung.) (Vgl. S. 454 und 625.) Die seit ihrer Benutzung als Schlafmittel (*Veronal*) viel bearbeitete *Diäthylbarbitursäure* (I.) (Patentliteratur s. GÖSSLING, Chem.-Ztg. 31. 711; C. 1907. II. 689) hat bei verschiedenen Rkk. zu sehr unerwarteten Resultaten geführt, die bisher keine befriedigende theoretische Erklärung gefunden haben. Hierzu gehört die Beobachtung, das Diäthylmalonsäure und Harnstoff mit  $\text{POCl}_3$  nicht Diäthylbarbitursäure, sondern daß Ureid der Diäthylessigsäure liefert, obwohl aus Malonsäure und Dimethylmalonsäure unter gleichen Umständen die entsprechenden Barbitursäuren entstehen. Ebenso unerklärt ist es, weshalb Diäthyl- u. Dipropylmalonsäureester mit alkoh.  $\text{NH}_3$  gar kein Amid, und der Dimethylmalonsäureester

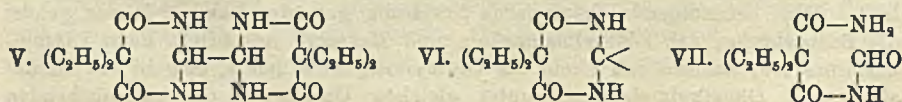
nur sehr wenig Amid liefern, während der Malonsäureester und die Monoalkylmalonsäureester selbst ganz leicht und normal in die Amide übergehen.

Vf. hat nun im Verlauf technischer Vers. einige Beobachtungen gemacht, die den eben erwähnten an die Seite gestellt werden können, und die systematisch untersucht worden sind. Es zeigte sich, daß bei der Einw. von Diäthylmalonylchlorid auf Harnstoff in Pyridinlg. in der Kälte und darauffolgender Behandlung mit W. das Ureid der Diäthylmalonsäure, in der Wärme aber Diäthylbarbitursäure gebildet wird, daß also als Zwischenprod. offenbar das Chlorid der Diäthylmalonsäure (II.) entsteht, wodurch eine schon von FISCHER und DILTHEY (LIEBIGs Ann. 335. 337; C. 1904. II. 1380. 1713) gegebene Erklärung der vorstehend erwähnten B. des Diäthyllessigsäureureids eine indirekte Bestätigung findet. Vf. versuchte nun, im Anschluß an die von ihm aufgefundenene Acylierungsmethode (LIEBIGs Ann. 301. 95) aus Harnstoff und Diäthylmalonsäure mit Phosgen und Pyridin *Diäthylbarbitursäure* darzustellen, doch entstand nur *Diäthylacetylharnstoff*. Es zeigte sich nun, daß Diäthylmalonylchlorid mit wss. Pyridinlg. in eine amorphe Verb., ein *hochmolekulares Anhydrid der Diäthylmalonsäure* übergeht. Dies entsteht wahrscheinlich so, daß sich zunächst das Monochlorid der S. bildet, das schon bei niedriger Temperatur sofort HCl abspaltet. Bei der Rk. mit Harnstoff enthält die erwähnte Pyridinlg. also wahrscheinlich gar nicht das Dichlorid, sondern das Anhydrid der Diäthylmalonsäure. Dies Anhydrid liefert aber mit Harnstoff keine Diäthylbarbitursäure, sondern geht sehr leicht unter Abspaltung eines Gases in *Diäthyllessigsäureanhydrid* über und liefert so mit Harnstoff Diäthylacetylharnstoff. Da man bisher vielfach angenommen hat, daß es Anhydride in der Malonsäurereihe überhaupt nicht gebe, wurde die Anhydridbildung näher untersucht. Es entstand in analoger Weise ein *hochmolekulares Dimethylmalonsäureanhydrid*, während Monoäthylmalonylchlorid und Malonylchlorid keine Anhydridbildung zeigten. Existenzfähig sind also nur dialkylierte, hochmolekulare Malonsäureanhydride, und ihre Beständigkeit wächst mit der Größe der Alkyle.

Ein anderer Fall von Beeinflussung der Rkk. durch Substitution in der Malonsäure wurde bei der Einw. von Amalgamen auf die *Thiobarbitursäuren* beobachtet. *Thiobarbitursäure* und *C-Monoäthylthiobarbitursäure* werden von Natriumamalgam nur schwer angegriffen und liefern keine einheitlichen Prodd. — *C-Diäthylthiobarbitursäure* (III.) ist dagegen äußerst unbeständig gegen Natriumamalgam und zerfällt schon in der Kälte nach vier verschiedenen Richtungen. Als Hauptprod. (63%) entsteht *Diäthylmalonamid*, indem die CS-Gruppe als H<sub>2</sub>S u. HCOOH herausgespaltet wird. Daneben entstanden *Diäthylmalonylmethylendiamin* (5,5-Diäthyl-4,6-dioxy-2,5-dihydropyrimidin) (IV.), *Bisdiäthylmalonyltetraminoäthan* (V.) und in



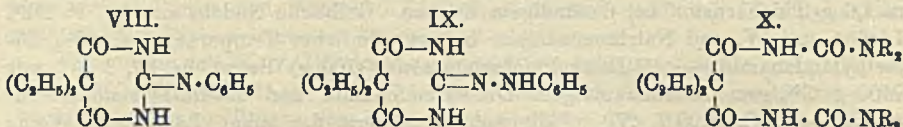
ganz untergeordneter Menge Diäthylmalonsäure. Wahrscheinlich entsteht bei der Reduktion zunächst der ungesättigte Komplex VI. Dieser kann unter Wasseraddition und Ringsprengung die Formylverb. des Diäthylmalonamids (VII.) oder



durch Wasserstoffaddition die ringförmigen Reduktionsprodd. IV. und V. liefern. In gleicher Weise wurden dann auch die *C-Dimethyl-* und *C-Dipropylthiobarbitur-*

säure reduziert. Erstere wurde ziemlich schwer angegriffen und lieferte nur 10% Dimethylmalonamid, letztere 66% Dipropylmalonamid. Die C-dialkylierten Thio-barbitursäuren gehen also mit Natriumamalgam umso vollständiger in die Amide der entsprechenden Malonsäuren über, je größer die Alkyle sind.

Der Schwefel der C-Diäthylthio-barbitursäure tritt auch mit verschiedenen anderen Substanzen leicht in Rk. So entstehen mit Anilin und Phenylhydrazin unter Abspaltung von  $H_2S$  die entsprechenden Imino- oder Hydrazinoderivate (VIII. und IX.), die beim Kochen mit SS. leicht Diäthylbarbitursäure liefern. Letztere entsteht auch direkt aus der Thiosäure beim Kochen mit SS. Ein anderes Verf. zur Darst. von Diäthylbarbitursäure besteht in der Behandlung der tetrasubstituierten Diureide der Diäthylmalonsäure (X.) mit rauchender  $H_2SO_4$  u. schließlich entsteht



Diäthylbarbitursäure aus dem Amid der Diäthylmalonsäure beim Erhitzen mit Phenolcarbonaten, wobei die freien Phenole abdestillieren. Aus pharmakologischem Interesse hat Vf. schließlich noch einige andere Abkömmlinge des Diäthylmalonsäureesters untersucht, die sich aber als physiologisch unwirksam erwiesen.

Experimenteller Teil. Einwirkung von Pyridin auf die Malonsäurechloride. (Gemeinsam mit Heinrich von Diesbach.) Tropft man 2 g Diäthylmalonylchlorid unter Kühlung in eine Lsg. von 0,6 g Harnstoff in 2 g Pyridin und versetzt nach 1 Stde. mit Salzsäure und W., so erhält man *Diäthylmalonsäure*. Erwärmt man dagegen 2 Stdn. auf dem Wasserbad, so erhält man *C-Diäthylbarbitursäure* (I.). Leitet man in eine Lsg. von 2 g Diäthylmalonsäure und 0,6 g Harnstoff in Pyridin unter Kühlung 1 g Phosgen und erhitzt dann bis  $110^\circ$ , so entsteht *C-Diäthylacetylharnstoff*. Läßt man zu einer eisgekühlten Lsg. von 8 g Soda und 3 g Pyridin in 100 ccm W. langsam 10 g Diäthylmalonylchlorid tropfen, so scheidet sich das *hochmolekulare Diäthylmalonsäureanhydrid*,  $(C_7H_{10}O_5)_{11}$ , oder  $(C_7H_{10}O_5)_6$  aus. Feste, amorphe Körnchen. F. unscharf  $80-85^\circ$  unter Zers.; ll. in Bzl. und Pyridin, zwl. in Ä., swl. in W. Die Molekulargewichtsbest. ergab in Bzl. und Äthylenbromid das 12-fache, in Nitrobenzol das 8-fache Molekül. Liefert mit Kalilauge Diäthylmalonsäure, beim Kochen mit A. dieselbe gleichzeitig mit ihrem Ester. Beim Behandeln mit A. u. Natrium entsteht Diäthylmalonsäure, Diäthylessigsäure u. die Ester beider SS. Ammoniak liefert je nach den Bedingungen in wechselnden Mengen Diäthylmalonsäure, Diäthylmalonamid und *Diäthylmalonaminsäure*,  $C_7H_{10}O_3N$ . Letztere bildet Prismen aus W. F.  $146^\circ$  unter  $CO_2$ -Entw. und B. von Diäthylacetamid. Bei der Einw. von Diäthylamin auf das Anhydrid entsteht kein Diäthylmalontetraäthylamid, sondern stets *Diäthylacetyl-diäthylamid* u. Diäthylmalonsäure u. bei niedriger Temperatur auch *Diäthylmalondiäthylaminsäure*.  $C_{11}H_{21}O_5N = (C_2H_5)_2C(COOH)CO \cdot N(C_2H_5)_2$ , Nadeln aus Lg. F.  $88-90^\circ$  unter  $CO_2$ -Entw. und B. von Diäthylacetyl-diäthylamid; ll. in Chlf., Ä., Bzl., zwl. in Lg. und W. — *Tetramolekulares Diäthylmalonsäureanhydrid*,  $(C_7H_{10}O_5)_4$ , entsteht aus dem hochmolekularen Anhydrid beim Kochen in Bzl. unter Gasentw. und gleichzeitiger B. von *Diäthylessigsäureanhydrid* (Kp.<sub>12</sub>,  $120^\circ$ , Kp.  $226-229^\circ$ ). Das tetramolekulare Diäthylmalonsäureanhydrid bildet farblose, rhombische Tafeln aus Essigester. F.  $220^\circ$  unter teilweiser Zers.; ll. in k. Bzl., swl. in Ä., unl. in W. u. A. Liefert mit Kalilauge und  $NH_3$  dieselben Prodd. wie das hochmolekulare Anhydrid. — *Dodekamolekulares Dimethylmalonsäureanhydrid*,  $(C_6H_8O_4)_{12}$ . Man tropft 16,8 g Dimethylmalonylchlorid in eine sehr gut gekühlte Lsg. von 23,7 g Pyridin in 150 ccm W. und filtriert

sofort. Amorphes, weißes Pulver. F. 145—148° unter Zers.; swl. in Bzl., unl. in A. Zieht leicht Feuchtigkeit an und geht in Dimethylmalonsäure über. Mit wss.  $\text{NH}_3$  entsteht dieselbe S. und Dimethylmalonamid.

Einwirkung von Amalgamen auf Thiobarbitursäuren (vgl. S. 454). *Thiobarbitursäure* wird von Natriumamalgam schwer angegriffen und liefert keine isolierbaren Prodd. *C-Monoäthylthiobarbitursäure*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : (\text{—CO} \cdot \text{NH—})_2 : \text{CS}$ . 3 g Monoäthylmalonester werden mit einer Lsg. von 1,2 g Natrium in 40 g absol. A. u. 1,6 g Thioharnstoff 4 Stdn. auf 80° erhitzt. Gelbliche Nadeln aus A. F. 192°. Verhält sich gegen Amalgam wie die einfache Thiobarbitursäure. — *C-Dimethylthiobarbitursäure*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{C} : (\text{—CO} \cdot \text{NH—})_2 : \text{CS}$ . Aus einer Lsg. von 1,2 g Natrium in 40 g absol. A. mit 3 g Dimethylmalonsäureester u. 1,6 g Thioharnstoff bei 6-stündigem Kochen. Gelbliche Nadeln aus A. F. 216°. Liefert mit W. und Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur ca. 10% Dimethylmalonamid. — *C-Diäthylthiobarbitursäure* (100 g) liefert in  $1\frac{1}{2}$  l W. mit 2400 g 3%igem Natriumamalgam Diäthylmalonamid und *Bisdiäthylmalonyltetraaminöthan*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$  (V.). Fällt beim Ansäuern der alkal. Lsg. aus. Weiße Prismen mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus feuchtem A.; l. in k. Eg. u. h. A. Das W. entweicht erst über 110°. F. 340°. Die wasserfreie Verb. ist unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; unverändert l. in warmer, rauchender  $\text{HNO}_3$ , l. in Soda u. Alkali. Daneben entsteht noch *Diäthylmalonylmethylen-diamin* (*5,5-Diäthyl-4,6-dioxy-2,5-dihydropyrimidin*),  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  (IV.). Stark lichtbrechende Pyramiden aus wenig A. F. 293°; l. in W. und A., unl. in Ä. und Bzl., l. in w. Salzsäure u. Salpetersäure; beim Erkalten krystallisieren offenbar die Salze aus, die die S. jedoch im Vakuum schon wieder abgeben. Beständig gegen sd. Salpetersäure u. Chromsäure. Quecksilberchloriddoppelsalz,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2, \text{HgCl}_2$ . Nadeln aus w. W. F. 215—218°. — *C-Dipropylthiobarbitursäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ . Aus 6 g Dipropylmalonester mit einer w. Lsg. von 1,71 g Natrium in 33 g absol. A. beim Kochen mit 2,3 g Thioharnstoff (5 Stdn.). Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 154°. Liefert (3 g) mit Natriumamalgam (61 g 3%ig.) und W. (50 g) bei gewöhnlicher Temperatur *Dipropylmalonamid* (66%) neben einer geringen Menge einer nicht näher untersuchten Verb.

Einwirkung von Anilin und Phenylhydrazin auf Diäthylthiobarbitursäure. (Gemeinsam mit H. v. Diesbach.) (DRP. 166 266, vgl. C. 1906. I. 618.) *C-Diäthyl-2-phenyliminobarbitursäure* (*C-Diäthylmalonylphenylguanidin*),  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$  (VIII.). Aus 10 g Diäthylthiobarbitursäure und 4,6 g Anilin bei 120 bis 130° (14 Stdn.). Farblose Nadeln aus A. F. 253°; wl. in k. Methylalkohol, ll. in verd. Natronlauge, durch S. wieder gefällt. — *C-Diäthyl-2-phenylhydrazinobarbitursäure* (*C-Diäthylmalonylphenylaminoguanidin*),  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_4$  (IX.). Aus 10 g Diäthylthiobarbitursäure und 5,4 g Phenylhydrazin bei 120—130° (6 Stdn.). Gelbliche Nadeln aus A. oder Blättchen aus Holzgeist. F. 215°. Liefert mit NaOH ein blaues, in A. unl. Salz; l. in wenig W. mit blauer, in viel W. mit roter Farbe. Beide vorstehenden Verb. gehen beim Kochen mit Mineralsäuren glatt in C-Diäthylbarbitursäure über.

Gemeinsam mit Carl Ladisch fand Vf., daß die *C-Diäthylthiobarbitursäure* beim Kochen mit konz. Mineralsäuren oder organ. SS., z. B. beim 10-stdg. Kochen von 10 g mit 500 g 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  glatt in *C-Diäthylbarbitursäure* übergeht (DRP. 165 649, vgl. C. 1906. I. 300).

Diureide der Diäthylmalonsäure. (Gemeinsam mit H. v. Diesbach.) (DRP. 193 446, vgl. S. 1000.) *Tetramethylureid der Diäthylmalonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}[\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Aus 2 g as. Dimethylharnstoff und 2,5 g Diäthylmalonylchlorid bei 100—130° (ca. 4 Stdn.). Rhombische Krystalle aus W. F. 158°; wl. in k. W., ll. in Ä., l. in Natronlauge, von SS. gefällt. — *Tetraäthylureid der Diäthylmalonsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}[\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ . Aus 18 g as.

Diäthylharnstoff und 15 g Diäthylmalonylchlorid bei 100–130° (6 Stdn.). Weiße Nadeln aus wenig 70%igem A. F. 125°; ll. in Ä., h. A., unl. in W., l. in Natronlauge. — *Diphenyldimethyldiureid der Diäthylmalonsäure*,  $C_{23}H_{29}O_4N_4 = (C_2H_5)_2 \cdot C[CO \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_2)_2(C_2H_5)_2]_2$ . Aus 2 g as. Phenylmethylharnstoff und 1,3 g Diäthylmalonylchlorid bei 100–120°. Weiße Nadeln aus A. F. 172°; wl. in W., ll. in verd. A. und Ä., l. in Natronlauge. Die vorstehend beschriebenen Diureide gehen beim Erwärmen mit  $H_2SO_4$  + rauchender  $H_2SO_4$  glatt in *C-Diäthylbarbitursäure* über.


Gemeinsam mit C. Ladisch fand Vf., daß die Dialkylmalonamide beim Erhitzen mit Phenolcarbonaten C-Dialkylbarbitursäuren liefern (DRP. 158553). So liefert 5 g Diäthylmalonamid mit 20 g Diphenylcarbonat bei 200–220° (18 Stdn.) unter Abdestillieren von Phenol *C-Diäthylbarbitursäure* und 1 g Dipropylmalonamid mit 2 g Diphenylcarbonat *C-Dipropylbarbitursäure*.

(Gemeinsam mit H. v. Diesbach.) *Diäthylmalonyldiglykolamid*,  $C_{11}H_{18}O_6N_2 = (C_2H_5)_2C(COOCH_2 \cdot CONH_2)_2$ . Aus gleichen Teilen diäthylmalonsaurem Natrium u. Chloracetamid unter Zusatz von etwas Jodnatrium bei 110–120° (5 Stdn.). Weiße Krystalle aus W. F. 126°. — *Diäthylmalonsäuretetraäthyldiaminodiäthylester*,  $(C_2H_5)_2C[COOCH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2]_2$ . 5,5 g Diäthylmalonylchlorid werden unter guter Kühlung zu 12,6 g Diäthylaminoäthanol getropft. Gelbes Öl; unl. in W. Im Vakuum nicht unzers. destillierbar. — Citronensaures Salz,  $C_{19}H_{28}O_4N_2 + 2C_2H_5O_7$ , entsteht in alkoh. Lsg. Krystalle (aus A. + Aceton).

(Gemeinsam mit Richard Feibelmann.) *Diäthylmalonylhydrazid*,  $C_7H_{12}O_4N_2 = (C_2H_5)_2C \begin{matrix} \text{CO-NH} \\ \diagdown \\ \text{CO-NH} \end{matrix}$ . Aus 2–3 g NaOH in W., 2 g Hydrazinsulfat und 1,5 g Diäthylmalonylchlorid. Durch Füllen mit HCl. Prismen aus A. F. 256°; l. in Soda. — *Diäthylmalonyldianthranilamid*,  $C_{21}H_{24}O_4N_4 = (C_2H_5)_2C(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . Aus 1,4 g Anthranilamid in 6 g Pyridin mit 1 g Diäthylmalonylchlorid unter Kühlung und schließlichem Erwärmen. Mkr. Prismen aus absol. A. F. 215°. (LIEBIG'S Ann. 359. 145–87. 26/3. [12/1.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.)

POSNER.

F. J. Moore u. R. D. Gale, *Die gefärbten Salze Schiff'scher Basen. Eine Mitteilung zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Färbung und chemischer Konstitution. I. Die Hydrochloride der bei der Kondensation von p-Aminodimethylanilin, mit aromatischen Aldehyden entstehenden Basen.* Bei der Kondensation von p-Aminodimethylanilin mit Piperonal entsteht eine hellorangefarbige Verbindung von der Formel  $CH_3O_2C_6H_4CH=NC_6H_4N(CH_3)_2$ . Wird diese Substanz in trockenem Zustande oder in äth. oder Benzollsg. mit trockenem HCl-Gas behandelt, so entsteht durch Aufnahme von 1 Mol. HCl zuerst ein tief blutrotes Salz. Dieses Salz kann noch ein zweites Mol. HCl aufnehmen und geht dabei in ein hell citronengelbes Dihydrochlorid über. Weitere Verss. der Vf. haben dann ergeben, das die Kondensationsprodd. aus p-Aminodimethylanilin und aromatischen Aldehyden von der Formel  $RCH=NC_6H_4N(CH_3)_2$  allgemein dieses Verhalten zeigen. Eine Ausnahme bildet nur das Kondensationsprod. mit Anisaldehyd, das dieselben Farbänderungen zeigt, aber als Maximum nahezu 3 Mol. HCl aufnimmt. Die einfachen Benzalverb., die nur 1 N-Atom enthalten, insbesondere die Kondensationsprodukte von Piperonal mit p-Toluidin, p-Chloranilin, p-Bromanilin, p-Aminobenzoessäureäthylester u. m-Nitranilin sind sowohl als Basen als auch als Salze hellgelb gefärbt. Die Gruppe  $-CH=N-$  kann deshalb, wenn überhaupt, nur ein sehr schwacher Chromophor sein, sicher ein schwächerer, als die Gruppe  $-N=N-$ . Der auxochrome Charakter der Gruppe  $-N(CH_3)_2$  macht sich bei den Kondensationsprodd. des Aminodimethylanilins da-

durch geltend, daß die freien Basen gelb bis tieforange-farbig sind. Doch steigert sich die Färbung nicht bis zum Rot. Vff. erörtern die verschiedenen (5) Möglichkeiten der Bindung von HCl. Am wahrscheinlichsten erscheint es den Vff., daß das Monohydrochlorid die Formel  $RCH=NC_6H_4N(CH_3)_2HCl$  oder die chinoide Formel  $RCH_2N=$  $=N(CH_3)_2Cl$  besitzt. Zur Erklärung der verschiedenen Färbung des Mono- und des Dihydrochlorids kann auch angenommen werden, daß eine doppelte Reihe stereoisomerer roter und gelber Basen vorhanden ist, von denen die rote Form des Monochlorids und die gelbe Form des Dichlorids die beständigen sind. Dem steht entgegen, daß Stereoisomerie von Benzylidenverbb. bisher nur in einem einzigen Falle beobachtet ist (vgl. ANSELMINO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3465; C. 1907. II. 1331) und auch da nur bei der freien Base, aber nicht bei den Salzen. Die endgültige Aufstellung einer Formel für die roten Monohydrochloride behalten sich die Vff. bis nach Beendigung der im Gang befindlichen Unterss. über die entsprechenden Diäthylverbb. vor.

Experimentelles. *Benzyliden-p-aminodimethylanilin* ist zuerst von CALM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2938) dargestellt worden. CALM beschreibt ein weißes Dihydrochlorid, aber nicht die B. eines roten Zwischenprod. Die anderen untersuchten Kondensationsprodd. des p-Aminodimethylanilins hat schon NUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 573) beschrieben, aber nur die freien Basen, nicht die Salze. Vff. stellten die Basen dar durch Vermischen äquimolekularer Mengen desamins u. der verschiedenen Aldehyde, zuweilen unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Rk. tritt sofort ein und gibt gute Ausbeuten. Zur Reinigung genügt meist einmaliges Umkrystallisieren aus A. — *Benzyliden-p-aminodimethylanilin* rotes Hydrochlorid  $C_{15}H_{16}N_2 \cdot HCl$ , gesättigtes Hydrochlorid  $C_{15}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ . — *Cinnamyliden-p-aminodimethylanilin*, rotes Hydrochlorid  $C_{17}H_{18}N_2 \cdot HCl$ , gesättigtes Hydrochlorid  $C_{17}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$ . — *Piperonyliden-p-aminodimethylanilin*, rotes Hydrochlorid  $C_{16}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$ , gesättigtes Hydrochlorid  $C_{16}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HCl$ . — *Salicyliden-p-aminodimethylanilin*, rotes Hydrochlorid  $C_{15}H_{16}ON_2 \cdot HCl$ , gesättigtes Hydrochlorid  $C_{15}H_{16}ON_2 \cdot 2HCl$ . Das rote Hydrochlorid besitzt die Tendenz, beim Stehen an der Luft heller zu werden, während das direkt nach dem Fällen fast farblose Dihydrochlorid beim Stehen auffallenderweise bedeutend dunkler wird. — *Anisyliden-p-aminodimethylanilin*, rotes Hydrochlorid  $C_{16}H_{18}ON_2 \cdot HCl$ , gesättigtes Hydrochlorid  $C_{16}H_{18}ON_2 \cdot 3HCl$ . Es könnte angenommen werden, daß bei dem gesättigten Hydrochlorid das dritte Mol. HCl an die Methoxylgruppe unter B. eines Oxoniumsalzes gebunden wird. Daß diese Erklärung nicht unbedingt zutreffend sein muß, geht daraus hervor, daß auch die einfachste Verb. dieser Gruppe, das *Benzylidenanilin*, das nur ein N-Atom und keinen O enthält, zwei Mol. HCl unter B. eines Dihydrochlorids  $C_{11}H_{11}N \cdot 2HCl$  addiert. Im allgemeinen addieren diese Basen aber nicht mehr Mol. HCl, als N-Atome vorhanden sind. — *Piperonylidenanilin* (vgl. LORENZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 792) war die erste Verb. dieser Gruppe, die absolut farblos erhalten werden konnte. Das Hydrochlorid,  $C_{14}H_{11}O_2N \cdot HCl$ , ist hellgelb gefärbt. — *Piperonyliden-p-toluidin*,  $C_{16}H_{15}O_2N$ , cremefarbige Prismen (aus A.), F. 98°. Das Hydrochlorid,  $C_{16}H_{15}O_2N \cdot HCl$ , ist hellgelb. — *Piperonyliden-p-chloranilin*, F. 78°, gibt ein hellgelbes Hydrochlorid  $C_{14}H_{10}O_2NCl \cdot HCl$ . — Verss., den Kondensationsprodd. des p-Aminodimethylanilins analoge Verbb. zu erhalten, die eine nicht alkylierte Aminogruppe enthalten, verliefen negativ. Bei der Kondensation von Piperonal sowohl mit p-Phenylendiamin als auch mit Benzidin vereinigt sich immer 1 Mol. des Diamins mit 2 Mol. des Aldehyds. Die entstehenden Basen sind wl. in A., Ä., aromatischen KW-stoffen. Aus Nitroblz. krystallisieren sie in bronzegelben, metallisch glänzenden Säulen. — *Verbindung aus Piperonal und p-Phenylendiamin*,  $C_{22}H_{16}O_4N_2$ , F. 216°. — *Verb. aus Piperonal und Benzidin*,  $C_{28}H_{20}O_4N_2$ , F. unscharf



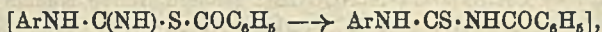
241°. — *Piperonyliden-p-aminobenzoessäureäthylester*,  $C_{17}H_{15}O_4N$ , F. 109°, ist fast farblos, gibt ein gelbes Hydrochlorid. — *Piperonyliden m-nitranilin*,  $C_{14}H_{11}O_4N_2$ , F. 119°, gibt ein gelbes Hydrochlorid. — *Piperonyliden-p-bromanilin*, F. 109°, gibt ein hellcanariengelbes Hydrochlorid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 394–404. März. [1/1.] Massachusetts. Inst. of Technology.)

ALEXANDER.

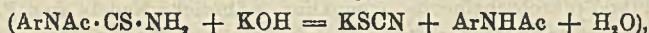
T. B. Cohen u. W. E. Cross, *Untersuchung über Bromierung*. ACREE, JOHNSON und NIRDLINGER haben in ihrer Theorie der Katalyse (S. 628) die vorübergehende Existenz von Additionsprodd. von Aminen und Brom angenommen. Diese Verb. sind von den Vf. bereits vorher rein dargestellt und isoliert worden (Proceedings Chem. Soc. 23. 148; C. 1907. II. 1064), ohne daß die oben genannten Autoren diese Tatsache erwähnen. (Amer. Chem. Journ. 39. 431–32. März. University of Leeds.)

SACKUR.

Augustus Edward Dixon und John Taylor, *Säurehalogenide und Thiocarbamide*. III. (II.: Journ. Chem. Soc. London 91. 912; C. 1907. II. 226.) Von den bisher erhaltenen Resultaten zeigen sich Ausnahmen verschiedener Art, z. B. wandert die am S freigemachte Benzoylgruppe so rasch zum nicht substituierten N-Atom (um ein a,b-disubstituiertes Thiocarbamid zu bilden):



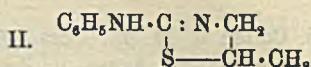
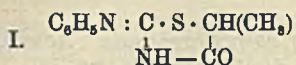
daß, obgleich die Existenz einer a,a-Form erkennbar war durch die charakteristische Rk., bei welcher Rhodanwasserstoffderivate gebildet werden:



die Bewegung am substituierten N-Atom nicht lange genug aufgehalten werden konnte, um die a,a-Verb. zu isolieren. Weiter verlief bei den schwach elektro-negativen Acylgruppen  $\cdot CO_2CH_3$  u.  $\cdot CO_2C_2H_5$  die erste Wanderung vom S zu N:  $ArNH \cdot C(NH) \cdot S \cdot CO_2CH_3 \longrightarrow ArN(CO_2CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$  sehr rasch, die zweite:  $\longrightarrow ArNH \cdot CS \cdot NH(CO_2CH_3)$  konnte nicht vollständig durchgeführt werden. Auch ist es nicht gleichgültig, ob in Verb.  $ArNH \cdot C(NH) \cdot S \cdot CO_2R$ , HCl das Radikal R aliphatisch oder aromatisch ist; im letzteren Falle entsteht bei Entfernung des HCl mit Alkali kein a,a-Thiocarbamid:  $ArN(CO_2Ar_1) \cdot CS \cdot NH_2$ , sondern es tritt Zers. ein in  $CO_2$ , das Phenol  $Ar_1OH$  u. Phenylthiocarbimid. — Die Vf. haben auch Alkyl- $\psi$ -thiocarbamide,  $NH_2 \cdot C(NH) \cdot SAlk$ , in dieser Richtung studiert, geben aber in dieser Mitteilung die Resultate wieder, welche sie erhalten haben mit Säurehalogeniden, deren saures Radikal ein zweites Halogen enthielt, und dann mit nicht aromatisch substituierten Thioharnstoffen.

Die Resultate sind die folgenden: 1. Vereinigt sich ein gewöhnliches Säurehalogenid ( $R \cdot CO \cdot X$ , X = Halogen) mit Phenylthioharnstoff, so entsteht ein Derivat der Form  $PhNH \cdot C(NH) \cdot S \cdot COR$ . Enthält das Säurehalogenid dagegen ein zweites Halogen als Substituent im aliphatischen Kern R, so reagiert der S nicht mit dem C der CO-Gruppe, sondern mit dem C-Atom, das halogenisiert war; zugleich nimmt das Halogen der Gruppe  $\cdot CO \cdot X$  H vom nichtphenylierten N weg, u. es tritt Ringschluß ein zu einem *substituierten Thiohydantoin*. — 2. Acetylchlorid gibt mit Allylthioharnstoff genau wie mit monosubstituierten Arylthioharnstoffen eine Verb.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(NH) \cdot SAc$ , HCl, deren Acetylgruppe wandert unter B. von  $C_6H_5 \cdot NAc \cdot CS \cdot NH_2$  und dann zu  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NHAc$ . — 3. Mit a,b-Phenylthioharnstoff gibt Acetylchlorid unter Eliminierung der Acetylgruppe N-Phenylpropylenpseudothioharnstoff (II). — 4. a,b-Phenylallylthioharnstoff vereinigt sich mit Chlorkohlensäureestern wahrscheinlich zu Verb.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(NPh) \cdot S \cdot CO_2Est$ , HCl, welche beim Lösen in W. HCl verlieren, wobei die Gruppe  $CO_2Me$  wandert unter B. eines trisubstituierten Thioharnstoffs, wahrscheinlich  $C_6H_5 \cdot N(CO_2Me) \cdot CS \cdot NPh$ .

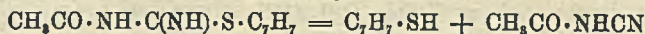
Experimenteller Teil.  $\alpha$ -Brompropionylbromid und Phenylthioharnstoff geben in warmem Aceton unter heftiger Rk. das Hydrobromid des sog. *Phenylmethylthiohydantoin*s (*N-Phenyl- $\alpha$ -methylthiourantoin*s),  $C_8H_{11}ON_2BrS$  (I); weiße, glänzende Plättchen; wird bei  $215^\circ$  dunkler, sintert bei  $230^\circ$  und schm. bei  $238-239^\circ$ ; l. in W. und A.; gibt nach dem Kochen mit Barytwasser die für Thio-



glykolsäure,  $\cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ , charakteristischen Rkk. — Chloracetylchlorid und Phenylthioharnstoff: in k. Aceton entsteht das Hydrochlorid (zers. sich bei  $230^\circ$  unter Schwärzung u. Schäumen) des *Phenylthiohydantoin*s. — Acetylchlorid und Allylthioharnstoff: in kräftiger Rk. in Aceton entsteht *Acetylallylthioharnstoff*,  $C_8H_{10}ON_2S, HCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(NH) \cdot S \cdot CO \cdot CH_2$ , HCl; weißes, krystallinisches Pulver, F.  $103-104^\circ$  unter Zers. und Schäumen; ll. in W. unter Zers. — Pikrat; orangegeb, krystallinisch. — Das HCl-Salz gibt mit Alkali Allylthioharnstoff und *a,a*-Acetylallylthioharnstoff,  $C_8H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ ; glänzende Nadeln (aus verd. A.), F.  $95-96^\circ$ , unl. in HCl, l. in verd. Alkali; gibt mit 30% igem KOH KSCN und Allylacetamid; geht bei  $100-105^\circ$  über in *a,b*-Acetylallylthioharnstoff,  $C_8H_{10}ON_2S = C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot COCH_3$ ; seidglänzende Nadeln (aus h. verd. A.), F.  $73-74^\circ$ ; l. in h. W. und k., starkem Alkali; gibt, über den F. erhitzt, Acetylthiocarbimid. — Acetylchlorid und *a,b*-Phenylallylthioharnstoff; es entsteht in warmem Bzl. das Hydrochlorid (gelbes Öl, zwl. in W., ll. in A.), aus diesem das Pikrat (durchscheinende, monokline, S-ähnliche Nadeln vom F.  $154-155^\circ$ ) des *N-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoffs* (II.), Nadeln (aus h. verd. A.), F.  $117-118^\circ$  (korr.); die alkoh. Lsg. gibt mit  $AgNO_3$  einen weißen, in  $NH_3$  kaum l. Nd.; gibt beim Erhitzen mit Zink S ab und bei der oxydierenden Kalischmelze Kalisulfat.

Chlorkohlensäuremethylester und *a,b*-Phenylallylthioharnstoff: in Aceton entsteht das Hydrochlorid  $C_{17}H_{14}O_2N_2S, HCl$  (durchsichtige Prismen, F. gegen  $87^\circ$  unter heftigem Schäumen) des *Carboxymethyl- $\psi$ -n-phenyl- $\nu$ -allylthioharnstoffs* oder seines Tautomeren *Carboxymethyl- $\nu$ -phenyl- $\psi$ -allylthioharnstoffs*,  $C_6H_5NH \cdot C(NC_6H_5) \cdot S \cdot CO_2CH_3$  oder  $C_6H_5NH \cdot C(NC_6H_5) \cdot S \cdot CO_2CH_3$ ; apaltet beim Erhitzen nach Wanderung von  $\cdot CO_2CH_3$   $CO_2$  ab zur Verb.  $C_6H_5NH \cdot C(NC_6H_5) \cdot S \cdot CH_3, HCl$ . — Verb.  $C_{17}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5N(CO_2CH_3) \cdot CS \cdot NHC_6H_5$  (?); farblose Prismen (aus verd. A.), F.  $82-83^\circ$ , unl. in HCl; gibt mit Alkalien Phenylthiocarbimid. — Chlorkohlensäureäthylester und Phenylallylthioharnstoff; analog der Methylverb. entsteht das Hydrochlorid (weiß, krystallinisch, F.  $96^\circ$  unter  $CO_2$ -Entw.) des *Carboxyäthyl- $\psi$ -n-phenyl- $\nu$ -allylthioharnstoffs* oder seines Tautomeren, des *Carboxyäthyl- $\nu$ -phenyl- $\psi$ -allylthioharnstoffs*,  $C_{17}H_{16}O_2N_2S, HCl$ ; der aus der wss. Lsg. sich abscheidende Körper wurde auch bei  $-8^\circ$  und bei sechsmonatlichem Stehen im Vakuumexsiccator nicht fest.

Benzylchlorid reagiert mit Acetylthioharnstoff, ebenso Methylchlorid mit Benzyl- $\psi$ -thioharnstoff leicht, letzterer heftig, in k. Aceton; in beiden Fällen entsteht ein weißes, krystallinisches Hydrochlorid und daraus eine Base. Hydrochloride und Basen zeigen so bedeutende Unterschiede in den FF., daß kein sicherer Schluß auf die event. Identität oder Tautomerie der entstehenden Körper, die sehr instabil sind, gezogen werden kann. Die FF. der Basen (unscharf in der Nähe von  $140^\circ$ ) stimmten beim Umkrystallisieren (dabei Entw. von Benzylmercaptan) überein zu  $210-211^\circ$ , dem F. des Acetylharnstoffs, der zweifellos aus dem Acetylcyanamid durch Verlust von Benzylmercaptan nach:

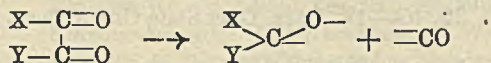


entstanden war. Aus Benzylthioharnstoff in Aceton u. Acetylchlorid entstand ein

pastenförmiges Hydrochlorid; bei dessen Behandlung mit Alkali wurde Rhodanat gebildet, ein Beweis, daß Acetyl zum benzylierten N-Atom gewandert war. Den *a,a*-Acetylbenzylthioharnstoff haben die Vff. jedoch nicht isoliert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 294—95. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 18—30. Jan. Queens Coll. Cork.)

BLOCH.

William Lloyd Evans und Benjamin T. Brooks, *Über die Oxydation des m-Nitrobenzoylcarbinols*. Nach der NERSCHEN Theorie beruht die Benziumlagerung von Orthodicarbonylverb. darauf, daß eine Dissoziation im Sinne des Schemas:



erfolgt, und daß sich die Dissoziationsprodd. wieder vereinigen unter B. eines  $\alpha$ -Lactons  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{X} \\ \text{Y} \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ , das durch W. in die entsprechende  $\alpha$ -Oxysäure,  $\text{XYC}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  übergeführt wird. Auf dieser Basis konnte EVANS (Amer. Chem. Journ. 35. 115; C. 1906. I. 1092) das Verhalten, das Benzoylformaldehyd ( $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Y} = \text{H}$ ) gegen oxydierende Agenzien zeigt, leicht erklären. Bei der Einw. von  $\text{HgO}$  und von  $\text{Ag}_2\text{O}$  bleiben die Rkk. auf dem ersten Stadium stehen, weil die Oxydationsgeschwindigkeit der dissoziierten Teile größer ist, als die Geschwindigkeit ihrer Wiedervereinigung. Bei der Einw. von Kupferhydroxyd und Kaliumferricyanid in Ggw. von Alkalien durchläuft die Rk. auch das zweite Stadium, so daß Mandelsäure gebildet wird. Die Ggw. von Benzoylameisensäure bei der Oxydation mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  wird durch eine weitergehende Oxydation der im zweiten Stadium gebildeten Mandelsäure veranlaßt. In Fortsetzung dieser Unters. sollte nun festgestellt werden, 1. ob bei substituierten Benzoylcarbinolen der Reaktionsverlauf im allgemeinen derselbe ist, und 2. welchen Einfluß in den Ring eingeführte Substituenten bei der Einw. der angegebenen oxydierenden Agenzien ausüben. Die vorliegende Abhandlung betrifft den Reaktionsverlauf bei der Oxydation von *m*-Nitrobenzoylcarbinol. Die Verss. ergaben folgendes: 1. *m*-Nitrobenzoylcarbinol gibt bei der Einw. von frisch gefälltem  $\text{HgO}$ , von frisch gefälltem  $\text{Ag}_2\text{O}$  und von  $\text{KMnO}_4$  allein oder bei Ggw. kaust. Alkalien ausschließlich *m*-Nitrobenzoesäure u.  $\text{CO}_2$ . — 2. Mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  u. kaust. Alkalien wird nur *m*-Nitromandelsäure gebildet. — 3. Bei der Einw. von Kaliumferricyanid und Alkalien entsteht sowohl *m*-Nitrobenzoesäure, als auch *m*-Nitromandelsäure. Vom Benzoylcarbinol unterscheidet sich *m*-Nitrobenzoylcarbinol durch sein Verhalten gegen alkal.  $\text{KMnO}_4$  u. gegen Kaliumferricyanid und Alkali.

Die für die Darst. von Benzoylcarbinol angegebene Methode (Verseifung des aus dem Bromid gewonnenen Acetats) hat sich auch beim *m*-Nitrobenzoylcarbinol bewährt.

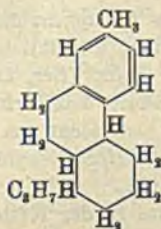
Experimentelles. *m*-Nitromonobromacetophenon (vgl. KORTEN und SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1909; C. 1901. II. 286). B. Eine Lsg. von 24,2 g (1 Mol.) Br in 40 ccm Chlf. läßt man im Sonnenlicht langsam in eine warme Lsg. von 25 g (1 Mol.) *m*-Nitroacetophenon in 200 ccm Chlf. einfließen. Den Verdampfungsrückstand des Chlf. nimmt man in Ä. auf, wäscht mit verd. Sodalsg., trocknet und verdunstet den Ä. Ausbeute theoretisch. F. 96° (aus Ä. + Lg.). In der gleichen Weise kann auch bei Anwendung von 2 Mol. Br *m*-Nitrodibromacetophenon erhalten werden. Hellgelbe Krystalle, F. 61° (ENGLER gibt 59° an). Auch Monobromacetophenon (MÖHLAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2484) kann nach der angegebenen Methode leicht in Dibromacetophenon übergeführt werden. — Zur Darst. von *m*-Nitroacetophenon- $\omega$ -acetat,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ , versetzt man eine Lsg. von 15 g (1 Mol.) *m*-Nitrobromacetophenon in 60 ccm Eg. mit 7,56 g (1,5 Mol.) gepulvertem, ge-

schmolzenem Natriumacetat, erhitzt im Ölbad am Rückflußkühler allmählich auf 105° und erhält diese Temperatur 2 Stdn. lang. Schließlich wird die Temperatur 1 Stde. lang auf 115° gesteigert, dann das Reaktionsgemisch in das 6-fache Volumen W. gegossen und das Acetat mit Ä. extrahiert. Es ist wichtig, die Temperaturen genau einzubehalten. Ausbeute theoretisch. F. 51° (aus Ä. + Lg.). Zur Überführung in *m*-Nitrobenzoylcarbinol, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, kocht man 25 g des Acetats 4 Stdn. lang mit 500 ccm W., das 1 ccm verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) enthält. Aus der filtrierten wss. Lsg. scheidet sich das Carbinol als hellgelbe Krystallmasse (F. 92,5—93°) aus. Die wss. Lsg. des Carbinols reduziert ammoniakal. Silberlsg. und FEHLINGSche Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 404—12. März. Ohio State Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

J. E. Teeple, *Öl aus Pinus palustris (Long leaf pine Oil)*. Unter dem Namen „Long leaf pine Oil“ kommt seit ungefähr 3 Jahren ein Öl in den Handel, das aus dem Kienholz von *Pinus palustris* bei der Gewinnung von Terpentin durch Extraktion mit Wasserdampf als Nebenprod. gewonnen wird. Dieses Öl besitzt besonderes Interesse, weil es verschiedenartiger Anwendung fähig ist, in großen Quantitäten erhalten werden kann und wahrscheinlich eine ständige Quelle wertvoller Terpenderivate darstellen wird. Es löst die gewöhnlichen Lackharze in der Kälte, ohne daß diese vorher geschmolzen zu werden brauchen, und ist eines der besten Lösungsmittel für Kautschuk. Aus einer Lsg. von Nitrocellulose in Amylacetat fällt es die Nitrocellulose nicht aus. Im reinen Zustande riecht es sehr angenehm, so daß es auch als Parfümierungsmittel für billige Seifen verwendet werden kann. Das käufliche Öl ist entweder klar und wasserhell und enthält 3—4% gel. W., oder es ist schwach gelblich und wasserfrei. D. 0,935—0,947, je nach dem Gehalt an niedrig sd. Terpenen. Ein gutes Handelsprod. beginnt bei 206—210° zu sd. 75% gehen zwischen 211—218°, 50% zwischen 213 u. 217° über. Eine Probe D<sup>15,5</sup>. 0,945 hatte ein Drehungsvermögen von ca.  $[\alpha]_D = -11^\circ$  u. einen Brechungsindex  $n_D = 1,4830$ . Die D. steigt regelmäßig mit dem Kp. und bleibt mit ca. 0,947 bei 217° konstant. Das Öl besteht hauptsächlich aus *Terpineol*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Bei 3—4-tägigem Schütteln mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit oder ohne Zusatz von Bzl. liefert es *Terpinhydrat* in einer Ausbeute von 60% der Theorie. Das *Terpineol* wurde durch das Nitrosochlorid, Nitroloperid und Nitranilid, sowie durch Überführung in Terpinen charakterisiert. Das im „Long leaf pine oil“ enthaltene *Terpineol* ist wahrscheinlich die optisch aktive Linksmodifikation des  $\alpha$ -*Terpineols* (*A'*-*p*-menthenol-8). Es scheint dies der erste beobachtete Fall des V. von *Terpineol* in Pinusarten zu sein. Auch in diesem Falle wird es nicht aus dem lebenden Holze, sondern aus dem Kienholz, d. h. aus Teilen des Holzes gewonnen, die vor wenigstens 3 Jahren geschnitten und sehr harzreich sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 412—14. März 1908. [Dez. 1907.] New-York City.) ALEXANDER.

Willi Schultz, *Beiträge zur Kenntnis des Harzöles*. Unter den Destillationsprodd. des Kolophoniums unterscheidet man zwischen „*Harzessenz*“ und den höher sd. „*Harzölen*“, jedoch ohne präzise Begrenzung. Gewöhnlich bezeichnet man in der Technik als Harzöl dasjenige Öl, das bei der trockenen Dest. des Kolophoniums in einer Ausbeute von etwa 60% erhalten wird, nachdem etwa 5% rohe Harzessenz und etwa 10% „Leichtöl“ übergegangen sind. Wird dies „Rohöl“ nochmals destilliert und die Anteile vom Kp. 300—350° von alkalilöslichen Prodd. befreit, so hat man das für die vorliegende Unters. benutzte raffinierte Harzöl. Trotz zahlreicher Arbeiten ist es noch unsicher, ob Harzöl ein Gemisch von KW-stoffen oder ein einheitlicher Körper ist. Vf. findet, daß das von ihm untersuchte Gemisch ein äußerst kompliziertes Gemisch ungesättigter u. gesättigter KW-stoffe ist, aus dem weder durch fraktionierte Vakuumdest., noch durch fraktioniertes Ausfrieren eine

einheitliche Verb. isoliert werden kann. Von konz.  $H_2SO_4$  wird der größere ungesättigte Teil aufgenommen. Der Rest ist ein Gemisch gesättigter KW-stoffe. Das auf ähnliche Weise von RENARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 105. 865) erhaltene sogen. *Diterebenthyl* ist sicher kein einheitlicher Körper. Der gesättigte Harzölanteil liefert mit Schwefel *Reten* und als Nebenprod. eine Verb.  $C_{18}H_{18}S$ , die auch aus Reten u. Schwefel entsteht. In dem gesättigten Anteil sind also hydrierte Retene vorhanden. Die Fraktion vom  $K_{P_{11-12}}$ , 193—198,5° des gesättigten Anteils liefert durch Oxydation *Trimellitssäure* und einen ziemlich konstant sd. KW-stoff, der vielleicht ein chemisches Individuum und mit dem von RENARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 106. 856. 1086) durch Einw. rauchender  $H_2SO_4$  erhaltenen KW-stoff identisch ist. Von den in Betracht kommenden hydrierten Retenen kann nur ein *Octohydroreten* von nebenstehender Formel Trimellitssäure ergeben. Zur Identifizierung der Trimellitssäure wurde für diese eine bequeme Darstellungsweise ausgearbeitet. Harzöl gibt in Chlf. mit einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  eine bordeauxrote, dann permanganatfarbene Rk., beim Schütteln mit  $FeCl_3$ -haltiger konz. Salzsäure intensive



Violett färbung, während das gesättigte Harzöl unter gleichen Bedingungen keine Farbrk. gibt.

Experimenteller Teil. Amerikanisches Kolophonium lieferte bei der Dest. ca. 2% „Sauerwasser“ (hauptsächlich verd. Essigsäure); 5% „rohe Harzessenz“ (D. bis 0,940); 10% „Leichtöl“ (D. bis 0,960); 60% „Rohöl“ (D. bis 0,990) und 5% „Brandöl“ (D. bis 1). Die vorher als Rohöl bezeichnete Fraktion lieferte ihrerseits 4% „leichte Harzessenz“ (D. ca. 0,880), 20% „Leichtöl“ (D. bis 0,950), 60% „Mittelöl“ (D. bis 0,980) u. 13% „Brandöl“ (D. bis 1). Die als Mittelöl bezeichnete Fraktion wurde nach dem Ausschütteln mit Natronlauge als „raffiniertes Harzöl“ benutzt. Dasselbe sd. zu ca. 90% bei 300—350°. D<sup>15</sup>. 0,9693. Bei der Dest. liefert das Öl selbst nach vorhergehendem 50-stündigem Kochen am Rückflußkühler noch mit unverminderter Lebhaftigkeit gasförmige Zersetzungsprod. Durch wiederholtes Behandeln mit ca. der vierfachen Menge roher konz.  $H_2SO_4$ , Auskochen mit W., Abblasen mit Dampf und wiederholte Vakuumdest. über Natrium wurde hieraus „gesättigtes raffiniertes Harzöl“ als wasserhelle, fluorescenzlose Fl. erhalten. Die Fraktion vom  $K_{P_{19}}$ , 195—197,5° hat annähernd die Zus.  $C_{18}H_{18}$  und die Molekülgröße des Octohydroretens, ist aber noch nicht einheitlich.

Kocht man „gesättigtes raffiniertes Harzöl“ (290 g) mit gepulvortem Schwefel (105 g) und destilliert das widerwärtig riechende Prod. unter vermindertem Druck, so erhält man aus der Fraktion vom  $K_{P_{18}}$ , 183—210° durch Kältemischung, hauptsächlich aber aus der Fraktion vom  $K_{P_{18}}$ , 218—227°, *Reten*,  $C_{18}H_{18}$ . Perlmutterglänzende Blätter aus A., F. 98,5—99°, wl. in k., ll. in h. A. Pikrat. Orange-farbige Nadeln aus Methylalkohol, F. 126—126,5°. Im ganzen wurden ca. 70 g Reten erhalten. Erhitzt man 100 g Reten mit 28 g Schwefel ca. 7 Stdn. auf 240° und destilliert fraktioniert mit überhitztem Dampf, so erhält man nach unverändertem Reten (200—250°) eine neue Verb.  $C_{18}H_{18}S$  (260—280°). Weiße Blättchen aus Bzl., F. 225,5—226°. Liefert mit rauchender  $H_2SO_4$  intensive indigblaue Färbung. Kocht man 10 g „gesättigtes Harzöl“ mit 185 g Braunstein u. 500 ccm verd.  $H_2SO_4$  (250 ccm konz. S. + 300 ccm W.) 8 Stdn. am Rückflußkühler, so erhält man durch Extraktion mit Essigester *Trimellitssäure*,  $C_6H_6O_6$ , ll. in W. Warzige Gebilde aus konz. wss. Lsg. Fällt  $BaCl_2$  nicht. Mit Bleiacetat und Silbernitrat entatehen weiße Ndd. Neben der Trimellitssäure wurde ein in W. unl. Öl erhalten. Dasselbe sd. bei 18,5—20 mm Druck konstant bei 189,5—200°. Nach der Analyse hat es noch geringen Sauerstoffgehalt (ca. 1,2%).

*Trimellithsäure*,  $C_6H_4O_6$ , wird dargestellt durch 4-stündiges Kochen von 10 g Pseudocumol mit 90 g  $KMnO_4$  in 1800 ccm W. mit 50 ccm 10%iger Natronlauge. Die Lsg. liefert mit Bleiacetat einen Nd., der sich in überschüssigem Bleiacetat oder Natriumacetat löst und beim Verdünnen nicht wieder ausfällt. Erhitzt man 2,5 g Trimellithsäure unter 12 mm Druck auf 200—220°, so sublimiert *Trimellithsäureanhydrid*,  $C_6H_2O_5$ . Weiße, gerippte Nadeln, F. 162,5—163°. Liefert beim Erwärmen mit W. die S. zurück. (LIEBIGS Ann. 359. 129—44. 26/3. [1/1.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Richard Anschütz, *Über einen Versuch zur Darstellung des Hexaphenyläthans*. Vf. hat früher gefunden, daß Fumarsäurephenylester beim Erhitzen allmählich  $CO_2$  abspaltet und erst Zimtsäurephenylester und schließlich Stilben liefert (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1945. 1947). Da nun bekanntlich Triphenylessigsäure beim Erhitzen  $CO_2$  abspaltet und Triphenylmethan bildet, so versucht Vf., ob sich nicht aus dem *Triphenylmethinester der Triphenylessigsäure* in analoger Weise *Hexaphenyläthan* darstellen läßt:  $(C_6H_5)_3C \cdot COOC(C_6H_5)_3 = CO_2 + (C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$ .

*Triphenylessigsäure*. Durch Lösen in h. verd.  $NH_3$  wird das in der Kälte wl. Ammoniumsalz (Nadeln) dargestellt und in h. verd. A. mit Silbernitrat gefällt. — Silbersalz,  $C_{30}H_{18}O_6Ag$ . Käsiger Nd. Liefert beim Kochen mit der berechneten Menge Triphenylchlormethan in Bzl. *Triphenylessigsäuretriphenylmethinester*,  $C_{89}H_{90}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot COOC(C_6H_5)_3$ . Seidenglänzende Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 184—185°. Der Ester verliert schon beim Erhitzen auf den F.  $CO_2$ . Aus dem Rückstand wurde als Hauptprod. *Triphenylmethan* erhalten. Daneben wurde eine in Chlf. u. Bzl. unl. Verb.  $C_{30}H_{18}O_2$  erhalten, die also die Zus. des Hexaphenyläthans besitzt u. näher untersucht werden soll. Amorphe Abscheidung aus sd. Äthylenbromid. F. unscharf gegen 300°.

*Triphenylacetylchlorid* wurde aus Triphenylessigsäure mit der berechneten Menge  $PCl_5$  durch Erhitzen u. Abdestillieren des  $POCl_3$  erhalten. Krystallmasse. Liefert in äther. Lösung mit Natriumphenolat *Triphenylessigsäurephenylester*,  $C_{26}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3COOC_6H_5$ . Nadeln aus Bzl., F. 122°. Spaltet beim Erhitzen über den F.  $CO_2$  ab, liefert aber kein Tetraphenylmethan, sondern Triphenylmethan u. Phenol. *Fumarsäuretriphenylmethinester*,  $C_{42}H_{32}O_4 = (C_6H_5)_3COOC \cdot CH=CH \cdot COOC(C_6H_5)_3$ . Aus Triphenylchlormethan mit fumarsaurem Silber in Ä. beim Kochen. Der Ester ist wl. in Ä., wird mit  $CHCl_3$  oder  $CCl_4$  extrahiert und kristallisiert mit je 1 Mol. des Lösungsmittels. —  $C_{43}H_{32}O_4 + CCl_4$ . Feine Nadeln, zwl. in k.  $CCl_4$ . Verliert das  $CCl_4$  schon beim Trocknen. F. des reinen Esters 152—153°. Zers. sich ebenfalls beim Erhitzen auf 200° unter  $CO_2$ -Abspaltung, doch gelang es nicht, aus den Zersetzungsprodd. einheitliche Verbb. zu isolieren. Der Triphenylmethinrest scheint also bei höherer Temperatur Zers. zu erleiden, bevor er sich mit anderen Resten verbinden kann. (LIEBIGS Ann. 359. 196—201. 26/3. [19/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

S. Ekecrantz und A. Ahlqvist, *Über die Reaktion zwischen Cyankalium und o-Nitrobenzaldehyd*. Vf. haben die Verss. von POPOVICI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2562; C. 1907. II. 338) zur Darst. von o-(2,2'-)Dinitrobenzoin unter den angegebenen Bedingungen wiederholt, sind aber zu ganz anderen Resultaten gekommen. Erwärmt man o-Nitrobenzaldehyd in 50%ig. A. mit KCN  $\frac{1}{2}$  Stunde, dampft den A. weg und extrahiert mit Ä., so liefert der Ätherabdampfrückstand bei der Wasserdampfdest. unangegriffenen o-Nitrobenzaldehyd zurück. — Wird die ausgeätherte wss. Lsg. mit verd.  $H_2SO_4$  stark angesäuert und abermals mit Ä. behandelt, so erhält man o-Azoxybenzoesäure als gelblichweißes, krystallinisches Pulver (aus Eg.) vom F. 250—251°; l. in w. A., sonst unl., bezw. wl. — Beim Kochen der unreinen

*o*-Azoxybenzoesäure mit Eg. oder Amylalkohol ergibt sich eine in der Wärme grüne Lsg., was die Anwesenheit einer anderen Substanz andeutet. Diese, *o*-Nitrosobenzoesäure,  $C_7H_5O_3N$ , erweist sich sogar als Hauptprod. der Rk. Sie bildet schwach gelbliche, kleine Krystalle aus Eg., die unter Zers. unscharf bei  $210^\circ$  schm.; wl. in Ä.; die Lsgg. in Eg. und Amylalkohol besitzen smaragdgrüne Farbe.

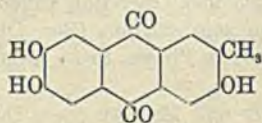
Da bei der Einw. von KCN auf *o*-Nitrosobenzaldehyd kein anderes isolierbares Reaktionsprod. gebildet wird, so muß das von POPOVICI als *o*-(2,2')-Dinitrobenzoin aufgefäße Prod. mit einer der gefundenen Substanzen identisch sein. Der N-Gehalt würde auf *o*-Nitrosobenzoesäure deuten, obwohl der angegebene F. abweicht. — Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert die letztgenannte S. *o*-Nitrosobenzoesäure,  $C_7H_5NO_4$ , F.  $147^\circ$ , die mit dem von POPOVICI bei der gleichen Operation angeblich erhaltenen *o*-(2,2')-Dinitrobenzil (F.  $151^\circ$ , korr.) identisch sein dürfte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 878—81. 21/3. [26/2.] Stockholm. Chem. Abt. d. Pharm. Inst.) JOST.

L. Spiegel, *Über Fluorenperhydrür*. Von SCHMIDT und MEZGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4240. 4566; C. 1907. II. 1845; 1908. I. 135) ist die Existenz der von LIEBERMANN und SPIEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 779) beschriebenen Verb. *Phenanthrenperhydrür* und *Fluorenperhydrür* bestritten worden. Bezüglich des Fluorenhydrürs wendet der Vf. folgendes ein. Der Kp. dieser Verb. ist von LIEBERMANN und SPIEGEL zu  $230^\circ$ , nicht, wie SCHMIDT und MEZGER anführen, zu  $270^\circ$  angegeben worden; die Erörterungen der letzteren Autoren bezüglich des Kp. sind daher gegenstandslos. Ferner haben die genannten Autoren bei der Wiederholung des Vers. von LIEBERMANN u. SPIEGEL es unterlassen, das Reaktionsprod. durch Digerieren mit Na von den anhaftenden Spuren J und HJ zu befreien, eine Vorschrift, die von LIEBERMANN und SPIEGEL bei der Darst. des Chrysenhydrürs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 135) für die Reingewinnung derartiger KW-stoffe angegeben worden ist. SCHMIDT und MEZGER destillieren dagegen ohne weitere Vorsichtsmaßregeln ein rot gefärbtes, offenbar jodhaltiges Öl, das nur in äth. Lsg. durch  $K_2CO_3$  entwässert und nach dem Verjagen des Ä. und 10-stdg. Stehen von etwa ausgeschiedenem Fluoren getrennt worden ist. Sie nahmen also die Dest. in Ggw. eines dehydrierenden Mittels vor. — Der Vf. hat zur nochmaligen Best. des Kp. und zur Richtigstellung des früher zu niedrig gefundenen H-Gehalts das Fluorenperhydrür genau nach der Vorschrift von LIEBERMANN und SPIEGEL dargestellt. Das mit Na digerierte Öl schied bei längerem Stehen in einer Kältemischung kein Fluoren ab, begann bei ca.  $230^\circ$  zu sd. und destillierte dann bis  $253^\circ$  vollständig über. Der H-Gehalt wurde jetzt entsprechend der Formel  $C_{12}H_{12}$  gefunden. — Das oben Gesagte gilt bezüglich der Methodik auch für das Phenanthrenperhydrür. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 884—86. 21/3. [9/3.] Berlin. Chem. Abt. des Pharmak. Inst.) SCHMIDT.

O. A. Oesterle und Ed. Tisza, *Über die Trimethyläther von Frangulaemodin und Aloeemodin*. Nach KOSTANECKI u. DREHER entzieht sich die zur CO-Gruppe in *o*-Stellung befindliche OH-Gruppe der Alkylierung. Auch die in  $\alpha$ -Stellung befindlichen OH-Gruppen der Oxyanthrachinone sind nicht oder nur schwierig alkylierbar. Um festzustellen, ob auch Oxymethylantrachinone Unterschiede bei der Alkylierung zeigen, haben Vf. versucht, Frangula- u. Aloeemodin in ihre Methyläther zu überführen, indem sie die beiden Emodine, in w. wss. Kalilauge gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat behandelten. Es ergab sich, daß das Frangulaemodin sehr leicht, das Aloeemodin aber nur sehr schwierig in den Trimethyläther überführbar ist. *Frangulaemodintrimethyläther*,  $C_{15}H_{10}O_4(OCH_3)_3$ , haarfeine, verfilzte, hellgelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, kurze, konzentrisch angeordnete Nadeln aus h. A., lange, büschelförmig gruppierte Nadeln aus Holzgeist

dicke Nadeln aus Aceton, F. 225°, sl. in Eg., Chlf., Aceton und Pyridin, weniger in Essigester, Bzl., Holzgeist und h. A., swl. in Ä., unl. in PAe., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit kirschroter, in konz. HNO<sub>3</sub> mit orangeroter Farbe. — *Aloeodintrimethyläther*, C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, kurze, rotgelbe Nadeln aus Essigsäure, lange, feine Nadeln aus A. oder Bzl., dicke Nadeln aus Aceton, F. 163°, sl. in Aceton, Chlf., Bzl., Eg. und Pyridin, schwerer in Ä., A., Holzgeist und Essigester, swl. in PAe., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit kirschroter, in konz. HNO<sub>3</sub> mit orangeroter Farbe. Eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Trioxymethylanthrachinonen in bezug auf Alkylierung nimmt das *Morindon* ein.

Frangulaemodin, welches tierische Faser nur schwach färbt, dürfte als Derivat des  $\beta$ -Methylanthracens entsprechend seinem Verhalten gegen Dimethylsulfat die nebenstehende Konstitution besitzen, während das Morindon, welches kräftig färbt, vielleicht eine OH-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung enthält, u. Aloeodin, welches etwas stärker als Frangulaemodin färbt, ein Chryszinderivat ist. (Arch. der Pharm. 246. 112—16. 13/3. Bern. Pharm. Inst. der Univ.)

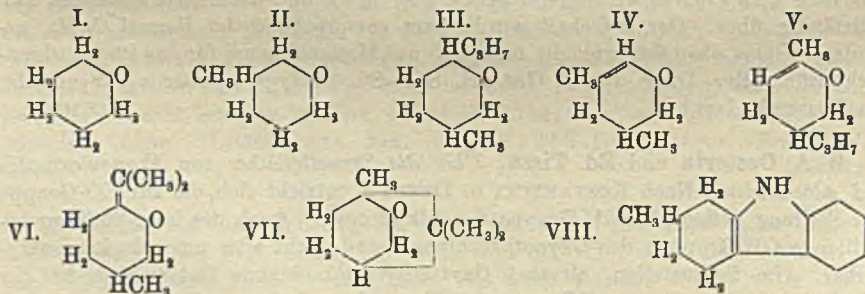


DÜSTERBEHN.

Hyp. Trepiljew, *Über Bromderivate der Dimethyl- und Trimethylfurandicarbonsäuren.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1621—30. — C. 1908. I. 46.)

LUTZ.

W. Borsche, *Über Tetra- und Hexahydrocarbazolverbindungen und eine neue Carbazolsynthese.* (Mitbearbeitet von A. Witte u. W. Bothe.) Vor längerer Zeit hat DRECHSEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 38. 69) beobachtet, daß *R-Hexanonphenylhydrazon* beim Erwärmen mit verd. SS. nur zum kleinen Teil in *R-Hexanon* und *Phenylhydrazin* gespalten wird, in der Hauptsache in *Tetrahydrocarbazol* übergeht. Es handelt sich hier um einen Spezialfall der bekannten Indolsynthese von EMIL FISCHER. Die Vf. untersuchten nun den Geltungsbereich dieser Rk., indem sie einerseits verschiedene hydroaromatische Ketone, andererseits Derivate des Phenylhydrazins prüften. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß die Tetrahydrocarbazole leicht zu *Hexahydrocarbazolen* reduziert und auch durch Wasserstoffabspaltung in *Carbazole* übergeführt werden können. Es wurden folgende Ringketone untersucht: *R-Hexanon* (I.), *d-m-Methyl-R-hexanon* (II.), *l-Menthon* (III.), *Dimethyl-R-hexanon* (IV.), *Pulegon* (V.), *d-Carvon* (VI.) und *d-Campher* (VII.).



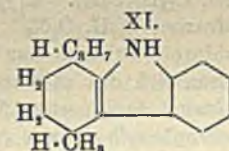
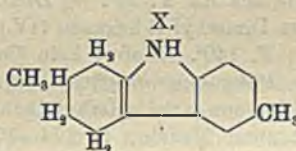
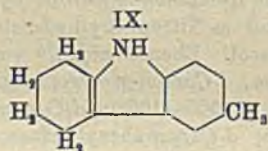
Die besagte Rk. erfolgte glatt bei den Hydrazonen des Hexanons (I.), Methylhexanons (II.) und Menthons (III.), blieb dagegen aus beim Dimethylhexanon (IV.), Pulegon (V.), Carvon (VI.) und Campher (VII.). Es scheinen also nur die Phenylhydrazone der einfachen, gesättigten, hydroaromatischen Ringketone in die zugehörigen Indole überführbar zu sein. Substitutionen im Benzolkern des Phenylhydrazins scheinen dagegen ohne Einfluß auf den Verlauf der Rk. zu sein, falls



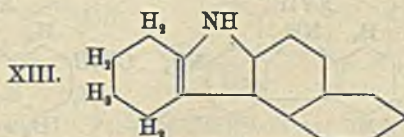
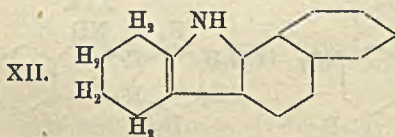
nur noch Wasserstoff in o-Stellung zur Stickstoffseitenkette vorhanden ist. Die Reduktion der Tetrahydrocarbazole zu Hexahydrocarbazolen gelingt leicht mit Zinn und Salzsäure, die Oxydation zu Carbazolen durch Dest. über fein verteiltes, nicht allzu hoch erhitztes Bleioxyd. Die Oxydation gelingt infolgedessen nur bei den unzers. destillierenden Tetrahydrocarbazolen; sie gelingt ferner nicht bei den nitrierten Tetrahydrocarbazolen, während bei den Chlorderivaten gleichzeitig das Chlor herausgenommen wird.

**Experimenteller Teil. I. Tetrahydrocarbazole. Tetrahydrocarbazol.** 10 g R-Hexanon werden mit 11 g Phenylhydrazin vermischt. Der entstehende Krystallkuchen wird mit 200 ccm verd.  $H_2SO_4$  (1 Vol. konz. S. + 9 Vol. W.) aufgekocht und  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Weiße Blättchen; F. 116°. Läßt sich nicht nitrieren. Die n-Nitroverb. wurde in rötlichgelben Tröpfchen erhalten. Mit Brom in Eg. entstand eine Verb.  $C_{13}H_7NBr_6$  (?) (vielleicht auch Hexabromcarbazol,  $C_{13}H_5NBr_6$ ). Schweres, gelbliches, krystallinisches Pulver; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bleibt bis 300° unverändert. Daneben entsteht anscheinend etwas Tetrabromverbindung. — 4-Methyl- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol,  $C_{13}H_{15}N$  (VIII.), entsteht analog aus gleichen Mengen 3-Methyl-R-hexanon u. Phenylhydrazin durch sofortige Behandlung des Hydrazons mit verd.  $H_2SO_4$ . Wird unter vermindertem Druck destilliert. Krystalle aus verd. A.; F. 94°. Pikrat,  $C_{19}H_{18}O_7N_4$ , entsteht in Toluollsg. Braunrote Blättchen; F. 155°.

9-Methyl- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol,  $C_{13}H_{15}N$  (IX.). Aus 5 g p-Tolylhydrazin in 10 ccm A. mit der berechneten Menge R-Hexanon. Nach 12-stünd. Stehen wird das Hydrazon mit W. gefällt und roh verarbeitet. Weiße Nadeln aus Lg., F. 141 bis 142°. — 4,9-Dimethyl- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol,  $C_{14}H_{17}N$  (X.). Aus 13 g p-Tolylhydrazin in 20 ccm A. mit 12 g 3-Methylhexanon analog. Wasserhelle, derbe Krystalle aus Methylalkohol; F. 146°. — Pikrat. Dunkelrote Blättchen; F. 129°. — 2-Methyl-5-isopropyl- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol,  $C_{16}H_{21}N$  (XI.). Aus 50 g Menthon

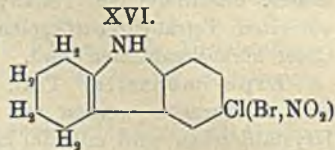
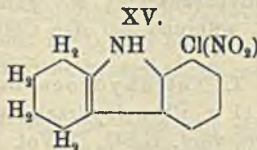
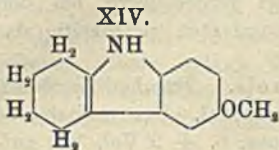


und 38 g Phenylhydrazin durch Erhitzen auf dem Wasserbade und analoge Behandlung mit verd.  $H_2SO_4$ . Kp<sub>15</sub>. 150–200°. Erstarrt unvollkommen. Wasserhelle Prismen aus verd. Methylalkohol; F. 114,5°. —  $\Delta^{1(6)}$ -Tetrahydrobenzo- $\alpha$ -naphthindol,  $C_{16}H_{15}N$  (XII.). Aus 20 g  $\alpha$ -Naphthylhydrazinchlorhydrat in A. mit 14 g krystallinischem Natriumacetat u. 10 g R-Hexanon analog. Weiße, büschelförmig vereinigte Nadeln aus Lg.; F. 139–140°. —  $\Delta^{1(6)}$ -Tetrahydrobenzo- $\beta$ -naphthindol,  $C_{16}H_{15}N$  (XIII.).



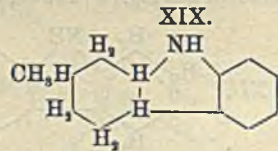
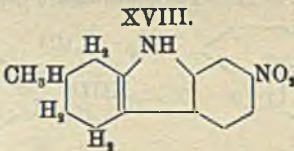
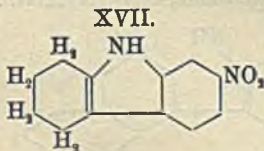
Analog aus  $\beta$ -Naphthylhydrazin u. R-Hexanon. Derbe, weiße Kryställchen; F. 152°. — 9-Methoxy- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol,  $C_{13}H_{15}ON$  (XIV.). Aus 18 g Methoxyphenylhydrazinchlorhydrat in 150 ccm A. mit 15 g krystallinischem Natriumacetat und 10 g R-Hexanon analog. Durch Vakuumdestillation gereinigt. Farblose Nadeln aus verd. A.; F. 94–95°. — 9-Äthoxy- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol,  $C_{14}H_{17}ON$  (Konst. analog XIV.), entsteht analog aus p-Äthoxyphenylhydrazin und R-Hexanon. Farblose Nadeln aus A.; F. 87–88°.

*11-Chlor- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol*,  $C_{12}H_{13}NCl$  (XV). Aus 12 g o-Chlorphenylhydrazinchlorhydrat, 10 g krystallinisches Natriumacetat u. 8 g R-Hexanon analog. Farblose Prismen aus Bzl. + Lg.; F. 55–56°. — *9-Chlor- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol*,  $C_{12}H_{13}NCl$  (XVI). Aus 7 g p-Chlorphenylhydrazin und 5 g R-Hexanon in 50 ccm

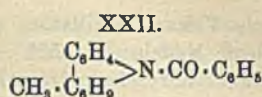
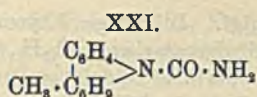
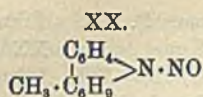


A. analog. Nadeln aus A.; F. 138°. — *9-Brom- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol*,  $C_{12}H_{13}NBr$  (Konst. analog XVI.). Aus p-Bromphenylhydrazin u. R-Hexanon analog. Dünne, farblose Täfelchen aus Methylalkohol; F. 153°. — *9-Nitro- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol*,  $C_{12}H_{13}O_2N_2$  (Konst. analog XVI.). Aus 9 g p-Nitrophenylhydrazin u. 6 g R-Hexanon in 150 ccm A. analog. Braunrote Kryställchen aus A.; F. 174°. Das *R-Hexanon-p-nitrophenylhydrazon*,  $C_{12}H_{15}O_2N_2$ , bildet dunkelgelbe Nadeln aus 90%ig. A.; F. 146–147°. — *11-Nitro- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol*,  $C_{12}H_{13}O_2N_2$  (Konst. analog XV.). Analog aus o-Nitrophenylhydrazin u. R-Hexanon. Gelbbraune Krystallblätter aus Methylalkohol; F. 148–149°. Das *R-Hexanon-o-nitrophenylhydrazon*,  $C_{12}H_{15}O_2N_2$ , bildet goldbraune, flache Nadeln aus Methylalkohol; F. 74°. — *10-Nitro- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol*,  $C_{12}H_{13}O_2N_2$  (XVII.). Analog mit m-Nitrophenylhydrazin u. R-Hexanon. Granatrote Kryställchen aus Methylalkohol; F. 151–152°. — *R-Hexanon-m-nitrophenylhydrazon*,  $C_{12}H_{15}O_2N_2$ . Feurigrote Nadeln aus Methylalkohol; F. 102–103°. — *4-Methyl-10-nitro- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol*,  $C_{13}H_{14}O_2N_2$  (XVIII.). Analog aus 7,8 g m-Nitrophenylhydrazin und 5,8 g 3-Methyl-R-hexanon in 100 ccm A. Rotbraune Krystalle aus Methylalkohol; 147–148°. — *3-Methyl-R-hexanon-m-nitrophenylhydrazon*,  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ . Krystalle aus A.; F. 90°. — *Dimethyl-R-hexanon-m-nitrophenylhydrazon*,  $C_{17}H_{18}O_2N_2$ . Aus Dimethyl-R-hexanon (IV.) und m-Nitrophenylhydrazin. Rubinrote Prismen aus A.; F. 140°. Liefert kein Carbazol. Ebenso negativ verhielten sich das zähflüssige *Pulegon-m-nitrophenylhydrazon*, *d-Carvon-m-nitrophenylhydrazon* (orangerote Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 105–106°); *d-Carvon-p-nitrophenylhydrazon* (rotbraune Nadeln, F. 174–175°); *d-Carvonphenylhydrazon* und *d-Campher-p-bromphenylhydrazon* (farblose Blätter, F. 102–103°).

II. Hexahydrocarbazole. *Hexahydrocarbazol* (*Carbazolin*),  $C_{11}H_{15}N$ . Aus 5 g Tetrahydrocarbazol in 10 ccm A. mit 10 ccm konz. Salzsäure und 10 g Zinn beim Erwärmen. Farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Öl. Krystalle vom F. 96°. Die n-Nitrosoverb. wurde nur als zähes Öl erhalten. — *4-Methylhexahydrocarbazol*,  $C_{13}H_{17}N$  (XIX.). Aus 4-Methyl- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol analog. Farblose, lange

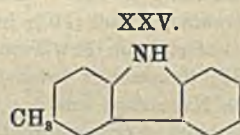
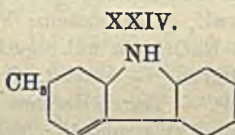
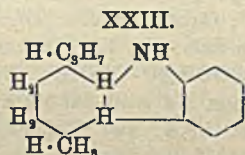


Prismen aus verd. A.; F. 111°. — *n-Nitroso-4-methylhexahydrocarbazol*,  $C_{13}H_{16}ON_2$  (XX.). Aus 0,6 g Methylhexahydrocarbazol (XIX) in 10 ccm verd. Salzsäure mit der berechneten Nitritmenge unter Kühlung. Feine Nadelchen aus Lg.; F. 62°. — *n-Carbamino-4-methylhexahydrocarbazol*,  $C_{14}H_{18}ON_2$  (XXI.). Aus äquimolekularen Mengen Methylhexahydrocarbazolchlorhydrat und Kaliumcyanat in W. Farblose Kryställchen aus verd. A.; F. 153–154°. — *n-Benzoyl-4-methylhexahydrocarbazol*,  $C_{20}H_{21}ON$  (XXII.). Aus 8 g Methylhexahydrocarbazol beim Schütteln mit 100 ccm

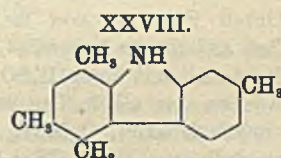
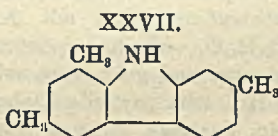
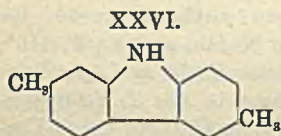


10%ig. Natronlauge und 12 g Benzoylchlorid. Farblose Prismen aus verd. A.; F. 89°. — *2-Methyl-5-isopropylhexahydrocarbazol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$  (XXIII.). Aus dem zugehörigen Tetrahydrocarbazol mit Zinn u. Salzsäure. Weiße Nadelchen aus verd. A.; F. 71°. — *n-Nitroso-2-methyl-5-isopropylhexahydrocarbazol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ON}_2$ . Gelbe Prismen aus Lg.; F. 140–141°. — *n-Carbamino-2-methyl-5-isopropylhexahydrocarbazol*. Aus Methylisopropylhexahydrocarbazolchlorhydrat und Kaliumcyanat. Farblose Nadeln aus Methylalkohol; F. 87–88°.

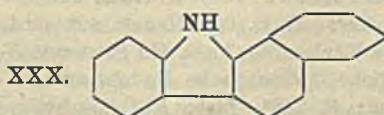
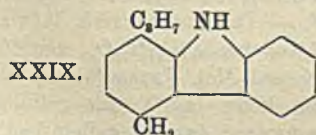
III. Carbazolsynthesen. Die Dehydrierung der Tetrahydrocarbazole gelingt durch langsames Destillieren über gelinde erhitztes Bleioxyd. Die Carbazole werden durch die gut krystallisierenden Pikrate gereinigt und aus ihnen mit Ammoniak regeneriert. *Carbazol* entsteht aus Tetrahydrocarbazol, sowie aus 9- oder 11-Chlortetrahydrocarbazol. — *2-Methylcarbazol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}$  (XXIV.). Aus 4-Methyl- $\Delta^{10}$ -tetrahydrocarbazol. Farblose Blättchen aus A.; F. 259°. Pikrat. Hellrote Nadeln aus Bzl.; F. 167°. Dasselbe Methylcarbazol entsteht auch durch trockene Dest. aus *3-Phenyl-3,4-aziminotoluol*. Acet-m-toluidid wurde mit eisgekühlter  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) in *Acetyl-3-amino-4-nitrotoluol* und dies mit Brombenzol, Kaliumcarbonat und etwas Kupferbronze in *3-Phenylamino-4-nitrotoluol* (braune Nadeln, zwl. in h. A.) übergeführt. Letzteres lieferte durch Reduktion u. Diazotierung die Azimino-verb. *3-Methylcarbazol* (XXV.). Aus 9-Methyl- $\Delta^{10}$ -tetrahydrocarbazol. Silber-



glänzende Blättchen aus A.; 203°. Pikrat. Rote Nadeln; F. 180°. — *2,6-Dimethylcarbazol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$  (XXVI.). Aus 4,9-Dimethyl- $\Delta^{10}$ -tetrahydrocarbazol. Weißes Krystallpulver aus A.; F. 208–209°. Fluoresciert in A. bläulich. Pikrat. Hellrote Nadelchen aus A.; F. 153°. — *1,3,7-Trimethylcarbazol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$  (XXVII.). Aus 4,9,11-Trimethyltetrahydrocarbazol (3-Methyl-R-hexanon mit as-m-Xylylhydrazin). Weiße Blättchen aus A.; F. 119°. Pikrat. Tiefrote Krystalle; F. 177°. — *1,3,4,7-Tetramethylcarbazol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$  (XXVIII.). Aus 4,8,9,11-Tetramethyltetrahydrocarbazol

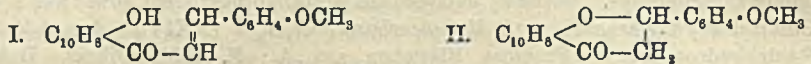


(Pseudocumylhydrazin + d-3-Methyl-R-hexanon). Farblose Blättchen aus verd. A.; F. 153°. Pikrat. Dunkelrote Nadelchen; F. 146–147°. — *4-Methyl-1-isopropylcarbazol*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}$  (XXIX.). Aus 2-Methyl-5-isopropyltetrahydrocarbazol. Wird

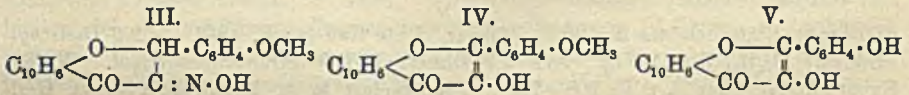


durch Vakuumdestillation gereinigt. Blätterige Krystallmasse; F. 86°. Pikrat. Hellrote Nadeln; F. 152°. — *3-Methoxycarbazol*,  $C_{13}H_{11}ON$  (Konst. analog XXV.). Aus 9-Methoxytetrahydrocarbazol. Farblose Nadelchen aus A.; F. 138—139°. Pikrat. F. 143°. — *Benzo- $\alpha$ -naphthindol*,  $C_{16}H_{11}N$  (XXX.). Aus der Tetrahydroverbindung. Farblose Blättchen; F. 225°. Pikrat. Rote Nadeln aus A.; F. 185°. (LIEBIGS Ann. 359. 49—80. 26/3. 1908. [14/12. 1907.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

St. v. Kostanecki, *Über zwei Monooxy- $\alpha$ -naphthoflavonole*. Im Anschluß an die Arbeit von BIGLER u. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4034; C. 1907. I. 265) werden jetzt zwei *hydroxylärmere Vorstufen des 3',4'-Dioxy- $\alpha$ -naphthoflavonols* beschrieben. — I. *Über 4'-Oxy- $\alpha$ -naphthoflavonol* (bearbeitet von J. W. Engelsohn). Das *2-p-Anisalaceto-1-naphthol* (I.) (KELLER, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1035; C. 99. I. 1133) lagert sich bei 24-stdg. Kochen mit A. + HCl in *4'-Methoxy- $\alpha$ -naphthoflavanon* (II.) um, das, von unangegriffen gebliebenem



Chalkon durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus  $CS_2$  befreit, bei 145° schm. Nadeln bildet. — Durch Behandeln seiner w., alkoh. Lsg. mit Amylnitrit + HCl geht es in das *Isonitrosoderivat* (III.) über, das durch Lösen in NaOH u. Wiederausfällen mit Essigsäure von unverändertem Flavanon getrennt wird; gelbe, bei 169—170° unter Zers. schm. Nadeln aus Bzl.; färbt Co-Beize orange, Ur-, Cd- und Pb-Beizen gelb an. — Durch Kochen mit Eg. + 10%ig.  $H_2SO_4$  entsteht *4'-Methoxy- $\alpha$ -naphthoflavonol* (IV.); in A. swl., gelbe Nadeln; F. 249°; färbt Al-Beize hellgelb an; liefert beim Erwärmen mit NaOH ein unl., gelbes Na-Salz; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert intensiv hellgrün. — *Acetat*,  $C_{19}H_{10}O_2(OCH_3)(O \cdot COCH_3)$ . Verfilzte Nadelchen aus A.; F. 196°. — Durch Kochen mit konz. HJ wird der Methyläther zum *4-Oxy- $\alpha$ -naphthoflavonol* (V.) verseift; hellgelbe, in A. zwl. Täfelchen;

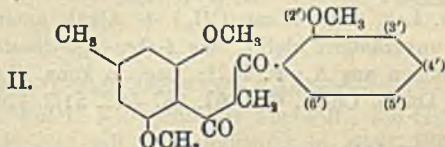
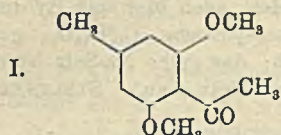


F. 293°; färbt Al-Beize hellgelb an; die gelbliche Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert stark hellgrün, die gelbe Lsg. in verd. NaOH dagegen grünlich. — *Diacetylverb.*,  $C_{19}H_{10}O_2(O \cdot COCH_3)_2$ . Nadelchen aus verd. A.; F. 181°.

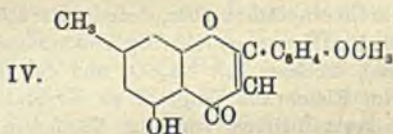
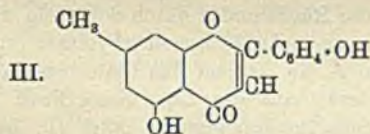
II. *Über das 3'-Oxy- $\alpha$ -naphthoflavonol* (bearbeitet von M. Wurzelmann). Durch Paarung von *m-Methoxybenzaldehyd* mit *2-Aceto-1-naphthol* wurde das *2-m-Anisalaceto-1-naphthol*,  $C_{20}H_{16}O_3$ , erhalten; orangerote Nadeln aus A.; F. 115°; färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  dunkel und geht dann mit roter Farbe in Lsg.; beim Kochen der alkoh. Lsg. mit HCl tritt partielle Umlagerung in das *3'-Methoxy- $\alpha$ -naphthoflavanon*,  $C_{20}H_{16}O_3$ , ein, das man von unangegriffenem Chalkon durch Umkrystallisieren aus  $CS_2$  + Lg. befreit; Nadeln, F. 130°. — *Isonitrosoderivat*,  $C_{20}H_{15}O_4N$ . Gelbes, krystallinisches Pulver aus verd. A.; F. 151° unter Zers.; in verd. NaOH mit schwach gelber Farbe l.; färbt Co-Beize orange. — *3'-Methoxy- $\alpha$ -naphthoflavonol*,  $C_{10}H_8O_4$ . Gelbe Nadeln aus A. oder wenig Bzl.; das gelbe Na-Salz ist swl.; färbt Al-Beize hellgelb; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ebenfalls hellgelb. — *Acetylverb.*,  $C_{22}H_{18}O_5$ . Nadeln aus verd. A.; F. 165°. — Die Methoxyverb. läßt sich durch Kochen mit konz. HJ glatt zum *3'-Oxy- $\alpha$ -naphthoflavonol*,  $C_{19}H_{12}O_4$ , verseifen; gelbliche, prismatische Nadeln aus A., die lufttrocken 1 Mol. Krystallalkohol enthalten; F. 248°; färbt Al-Beize hellgelb; wird von konz.  $H_2SO_4$  mit gelblicher Farbe und schwacher grünlicher Fluorescenz aufgenommen; aus der gelben Lsg. in

verd. NaOH scheidet sich beim Erkalten das Na-Salz in gelben Nadelchen aus; die sehr stark verd. alkal. Lsg. fluoresciert grünlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 783 bis 786. 21/3. [19/2.] Bern. Univ.-Lab.)  
STELZNER.

J. Tambor, *Synthesen in der Flavongruppe*. Der von LUDWINOWSEY und TAMBOR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4038; C. 1907. I. 266) als Öl beschriebene *Orcacetophenondimethyläther* (I) ist nunmehr in schönen, nach FOCK meist tafelförmig ausgebildeten, rhombischen Krystallen erhalten worden; die leicht zugängliche Substanz wurde mit den drei isomeren *Methoxybenzoesäuren* und der *Veratrumssäure* zu  $\beta$ -Diketonen gepaart, welche dann nach bekanntem Verf. in *Flavonderivate* umgewandelt wurden. — I. Synthese des 1,2'-Dioxy-3-methylflavons. (Bearbeitet von B. Aronstamm.) Wird ein Gemisch von Orcacetophenondimethyläther u. *Methyläthersalicylsäure*-(*o*-Methoxybenzoesäure)-methyl ester mit Natrium sehr vorsichtig ungefähr 1 Stde. auf 130° erwärmt, das entstandene Na-Salz mit essigsäurehaltigem eiskaltem W. zerlegt, dann mit Ä. ausgeschüttelt, der äth. Lsg. das Diketon mit 3%ig. NaOH entzogen und die alkal. Fl. mit CO<sub>2</sub> wieder ausgefällt, so erhält man das 4-Methyl-2,6,2'-trimethoxybenzoylacetophenon (II); schwach rosa



gefärbte Nadeln aus A.; F. 118°; FeCl<sub>3</sub> färbt die alkoh. Lsg. blutrot. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit HJ der D. 2 das 1,2'-Dioxy-3-methylflavon (III.); grünlichgelbe Nadeln aus viel A.; F. 300—301°; Lsgg. in alkoh. NaOH und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb. — *Diacetylderivat*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Prismen aus A.; F. 103°. — Der Regel entsprechend, daß bei Oxyflavonen die in Stellung 1 befindlichen Hydroxyle mittels CH<sub>3</sub>J + Alkali nur schwer methylierbar sind, ergibt die Verb. III. auch bei zwölfstünd. Kochen mit CH<sub>3</sub>J + Ätzkali in Methylalkohol nur den Monomethyläther, das 1-Oxy-2'-methoxy-3-methylflavon (IV.); gelbe Nadelchen aus A.; F. 156°; das gelbe Na-Salz ist wl.

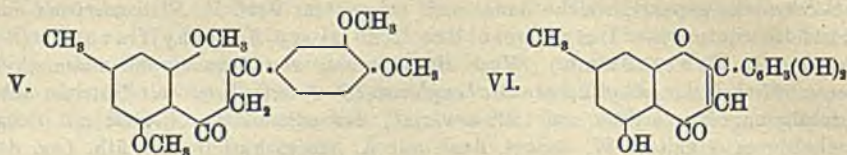


II. Synthese des 1,3'-Dioxy-3-methylflavons. (Bearbeitet von St. Baranowski.) 4-Methyl-2,6,3'-trimethoxybenzoylacetophenon, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus Orcacetophenondimethyläther und *m*-Methoxybenzoesäuremethyl ester; hellbraune Prismen aus A.; F. 98°; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl<sub>3</sub> blutrot gefärbt. — 1,3'-Dioxy-3-methylflavon, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, durch 4-stünd. Kochen des Diketons mit HJ dargestellt; Nadeln aus verd. A.; F. 227°; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb. — *Diacetylprod.*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Kleine, gelbe, rhombische Prismen aus verd. A.; F. 137°. — 1-Oxy-3'-methoxy-3-methylflavon, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Gelbe Nadelchen aus A.; F. 146°; das gelbe Na-Salz ist wl.; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb.

III. Synthese des 1,4-Dioxy-3-methylflavons. (Bearbeitet von St. Chukier.) 4-Methyl-2,6,4'-trimethoxybenzoylacetophenon, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus Orcacetophenondimethyläther u. *Anissäuremethyl ester*; Nadelchen aus A.; F. 97—98°; FeCl<sub>3</sub> färbt die alkoh. Lsg. rot. — 1,4'-Dioxy-3-methylflavon, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Gelbliche, verfilzte Nadeln aus A.; F. 295°; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb. — *Diacetylderivat*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>.

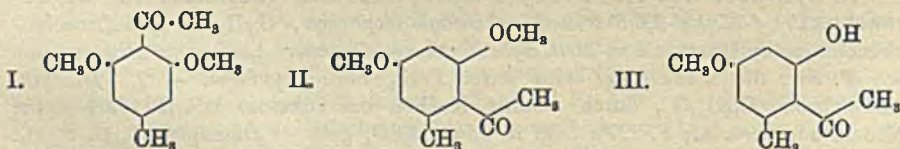
Verfilzte Nadeln aus A.; F. 148—149°. — *1-Oxy-4'-methoxy-3-methylflavon*,  $C_{17}H_{14}O_4$ . Gelbe Nadeln aus A.; F. 274°; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelb; liefert beim Erwärmen mit alkoh. NaOH ein gelbes, wl. Na-Salz.

IV. Synthese des 1,3',4'-Trioxy-3-methylflavons. (Bearbeitet von W. Tomi.) Durch  $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen von Orcacetophenondimethyläther mit *Veratrum-säuremethylester*,  $(CH_3O)_2^3,4C_6H_3 \cdot COOCH_3$ , und Natrium auf 130—140° wurde das 4 *Methyl-2,6,3',4'-tetramethoxybenzoylacetophenon* (V.) synthetisiert; Nadelchen aus A.; F. 112°;  $FeCl_3$  erzeugt in der alkoh. Lsg. eine Rotfärbung. — *1,3',4'-Trioxy-3-methylflavon* (VI.); hellgelbe, verfilzte Nadelchen aus verd. A.; F. 270°; Lsg. in



konz.  $H_2SO_4$  hellgelb, in NaOH intensiv gelb; färbt Tonerdebeize grünlichgelb an. — *Triacetylderivat*,  $C_{22}H_{18}O_8$ . Nadelchen aus A.; F. 169°. — Durch Kochen der alkoh. Lsg. von VI. mit  $CH_3J + Alkali$  entsteht, indem auch hier das Hydroxyl in 1 unverändert bleibt, das *1-Oxy-3',4'-dimethoxy-3-methylflavon*,  $C_{18}H_{16}O_5$ ; gelbe Nadelchen aus A.; F. 147°; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelb; das gelbe Na-Salz ist unl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 787—92. 21/3. [19/2.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

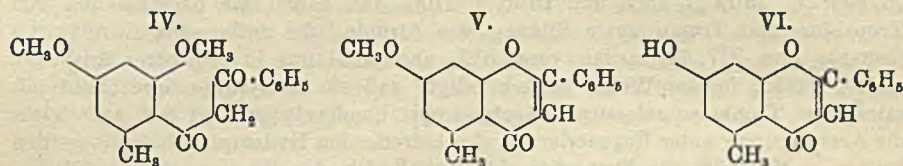
J. Tambor, *Über den Isoorcacetophenondimethyläther*. Bei der Darst. des Orcacetophenondimethyläthers (I.) nach LUDWINOWSKY und TAMBOR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4040; C. 1907. I. 266) tritt zuweilen ein etwa 40° niedriger schm. Isomeres auf, das sich nach COMTESSE regelmäßig dann bildet, wenn man die Einw. des Acetylchlorids ( $+ AlCl_3$ ) auf den *Orcindimethyläther*,  $CH_3 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2^{3,5}$ , bei Ggw. von etwas Eg. vor sich gehen läßt, oder den Äther unter Kühlung mit Acetanhydrid  $+ AlCl_3$  umsetzt. — Zur Gewinnung dieses „*Isoorcacetophenondimethyläthers*“ (II.) fügt man zu einer mit Acetylchlorid und wenig Eg. versetzten Lsg. von Orcindimethyläther in  $CS_2$  vorsichtig  $AlCl_3$  hinzu, zerlegt nach 24-stgd. Stehen die Al-Verbb. durch Eintragen von Eis, treibt mit Wasserdampf unveränderten Orcindimethyläther über, befreit die äth. Lsg. des Rückstandes durch Schütteln mit verd. NaOH von gleichzeitig entstandenem Isoorcacetophenonmonomethyläther (vgl. unten), trocknet mit  $Na_2SO_4$  und destilliert den Ä. ab, worauf das hinterbleibende Öl im Eisschrank langsam zu Krystallen erstarrt. Aus der Lsg. dieses Prod. in Lg. krystallisieren zunächst Täfelchen von *Orcacetophenondimethyläther* (I.) aus, während die Isoverb. II. sich im Filtrat ansammelt. Aus verd. A. oder Lg. erhält



man sie in Nadeln vom F. 48°. — Der erwähnte alkalil. *Isoorcacetophenonmonomethyläther*, der aus verd. A. in bei 79° schm. Nadelchen krystallisiert und mit Dimethylsulfat und Alkali den Isoorcacetophenondimethyläther ergibt, muß die Formel III. haben, da er sich aus dem Dimethyläther unter der verseifenden Wrkg. des  $AlCl_3$  bildet, und bei derartigen Verseifungen von Äthern aromatischer Oxyketone stets die zum Carbonyl in o-Stellung befindliche Methoxylgruppe erheblich leichter angegriffen wird als die p-ständige; tatsächlich konnte im vorliegenden

Fall die B. eines isomeren Monomethyläthers überhaupt nicht konstatiert werden. — Der Isoorcacetophenondimethyläther ließ sich in gleicher Weise wie der Orcacetophenondimethyläther selbst (vgl. das voranstehende Ref.) zur *Synthese von Flavon-derivaten* verwerten.

I. Über 3-Oxy-1-methylflavon (bearbeitet von A. Comtesse). Erwärmt man den Isoorcacetophenondimethyläther mit *Benzoessäuremethylester* und Natrium 1 Stunde vorsichtig auf 100°, so erfolgt Kondensation zum *6-Methyl-2,4-dimethoxybenzoylacetophenon* (IV.); Nadelchen aus verd. A.; F. 76—77°; FeCl<sub>3</sub> färbt die alkoh. Lsg. intensiv blutrot. — Bei 20 Minuten langem Kochen mit HJ der D. 2 liefert das  $\beta$ -Diketon ein Prod., das beim Eintragen in NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. sich in eine kristallinische M. verwandelt; letztere läßt sich mittels verd. NaOH in 2 Bestandteile zerlegen: Das in Alkali Unl. besteht aus *3-Methoxy-1-methylflavon* (V.), Nadelchen



aus A., F. 115°, während der in Alkali l. Teil das *3-Oxy-1-methylflavon* (VI.) ist. Nadelchen aus A.; F. 297°; in verd. NaOH mit gelblicher Farbe ll.; die farblose Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fluoresciert blau; gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Flüssigkeit das schon beschriebene 3-Methoxy-1-methylflavon. — *1-Methyl-3-acetoxyflavon*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)(O·COCH<sub>3</sub>), Nadelchen aus verd. A.; F. 147°.

II. Über das 3,3'-Dioxy-1-methylflavon (bearbeitet von St. Baranowski). Durch Paarung des Isoorcacetophenondimethyläthers mit *m-Methoxybenzoesäuremethylester* wurde das *2,4,3'-Trimethoxy-6-methylbenzoylacetophenon*, CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>, erhalten; Prismen aus A.; F. 107°; FeCl<sub>3</sub> färbt die alkoh. Lsg. blutrot. — Geht durch 1-stdg. Erhitzen mit HJ in *3,3'-Dioxy-1-methylflavon*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, über; Nadelchen aus A.; F. 260°; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb.

III. Über das 1-Methyl-3,3',4'-trioxyflavon (bearbeitet von W. Tomi). *6-Methyl-2,4,3',4'-tetramethoxybenzoylacetophenon*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus Isoorcacetophenondimethyläther und *Veratrumssäuremethylester*; Nadelchen aus A.; F. 134°; FeCl<sub>3</sub> färbt die alkoh. Lsg. blutrot. — Geht durch 1-stdg. Kochen mit konz. HJ in *1-Methyl-3,3',4'-trioxyflavon*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, über; grünlichgelbe Nadelchen aus verd. A., die sich mit gleicher Farbe in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lösen und bei 258° schm. — *Triacetylderivat*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, Nadelchen aus A.; F. 188°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 793—98. 21/3. [19/2.] Bern. Univ.-Lab.)

STELZNER.

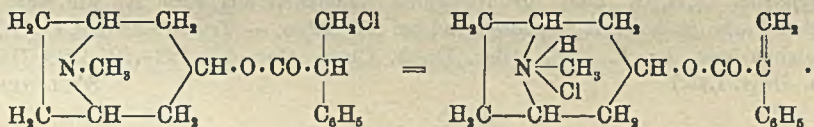
L. Spiegel, *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dinitrophenylpiperidin*. Der Vf. hat versucht, das Dinitrophenylpiperidin nach dem von CURTIUS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 233; C. 1907. II. 1498) angegebenen Verf. mittels Hydrazinhydrat in das 4-Nitro-2-aminophenylpiperidin (vgl. S. 1399) überzuführen. Kocht man aber eine absol., alkoh. Lsg. obiger Dinitroverb. mit Hydrazinhydrat, so scheidet sich eine Verb. ab, die aus Bzl. in roten Nadeln kristallisiert und sich als ein Piperidinsalz erweist. Das Hydrazinhydrat hat also in alkoh. Lsg. spaltend gewirkt. Der durch Zerlegung des Salzes mit HCl gewonnene, saure Bestandteil wird aus W. in gelbbraunen Prismen von der Zus. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> erhalten, schm. bei 206° und zers. sich gleich darauf unter Explosion. Er ist identisch mit dem kürzlich von CURTIUS und MAYER (S. 125) beschriebenen *m-Nitrobenzolazimidol* (s.



nebenst. Formel). Die abweichenden Angaben der genannten Autoren über den Zersetzungspunkt der Verb. kann auf der verschiedenen Art des Erhitzens beruhen. — Der Vf. weist auf abweichende Angaben bei der Beschreibung des *Dinitrophenylhydrazins* hin, das früher von CURTIUS und DEDICHEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 50. 258; C. 94. II. 841) als eine in ziegelroten Krystallen sich abscheidende, aus A. in tiefvioletten Prismen krystallisierende Verb. beschrieben worden ist, während jetzt von gelben Krystallen gesprochen wird. Der Vf. möchte die Farbe als purpurrot mit violetter Fluorescenz, keinesfalls als gelb bezeichnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 886—88. 21/3. [9/3.] Berlin. Chem. Abt. des Pharmak. Inst.)

SCHMIDT.

R. Wolfenstein und L. Mamlock, *Über Atropin* (vgl. DRP. 151189 und 157693; C. 1904. I. 1586 und 1905. I. 310). Vf. haben die Kondensation von Tropasäure mit Tropin unter Bildung von Atropin, die früher von LADENBURG (LIEBIGS Ann. 217. 74) mittels verd. HCl, aber wohl nur in schlechter Ausbeute, erzielt wurde, in der Weise bewerkstelligt, daß sie Acetyltropasäurechlorid mit salzsaurem Tropin zu salzsaurem Acetyl-atropin kondensierten, aus dem sehr leicht die Acetylgruppe unter Regenerierung des betreffenden Hydroxyls eliminiert werden konnte. — Mit Hilfe von Tropasäurechlorid ließ sich eine Kondensation mit Tropin zu Atropin nicht erzielen; als einziges Umwandlungsprodukt wurde dabei nur das *Tropid*,  $C_8H_9 \cdot HC \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \cdot O \cdot CH_3 \\ CO \cdot O \cdot CO \end{array} \right\rangle CH \cdot C_6H_5$ , erhalten (vgl. LIBBERMANN und LIM-PACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 927; C. 92. I. 753), indem sich wohl 2 Mol. Tropasäurechlorid unter Abspaltung von 2 Mol. HCl, herrührend aus der COCl-Gruppe und dem alkoh. OH, kondensieren. Um das zu verhindern, wurde die Kondensation mit einem Tropasäurechlorid versucht, bei dem das alkoh. OH, resp. der H desselben durch andere Atome ersetzt war. Das Chlorid der  $\beta$ -Chlorhydratropasäure ließ sich auch in dem gewünschten Sinne mit Tropin kondensieren; bei dem Vers. jedoch, das Cl-Atom dieses  $\beta$ -Chlorhydratropyltropeins durch OH zu ersetzen, wurde zunächst aus dem Salz die freie Base,  $\beta$ -Chlorhydratropyltropein, mittels Alkalicarbonat abgeschieden; gelbliches Öl, in Ä. ll. Dieses lagert sich aber beim Verdunsten seiner äth. Lag. um in das feste, neutrale, in Ä. unl. salzsaure *Apoatropin*, das durch seinen F. (237° statt 237—239°), den des Pt-Salzes (212° statt 212—214°) und den der freien Base (62° statt 60°) identifiziert wurde nach der Gleichung:



Ebenso verhielt sich das Bromhydratropasäurebromid. Die Neigung des Halogenatoms dieser Verb., mit einem benachbarten H-Atom auszutreten, zeigen erst ihre Kondensationsprodukte mit dem Tropin, offenbar veranlaßt durch das basische N-Atom; bei den Halogenhydratropasäuren selbst gelingt der Ersatz des Halogens durch OH sehr leicht. — Die Jodhydratropasäure konnte aus den entsprechenden Cl- oder Br-Verb. nicht erhalten werden; bei diesen Vers. resultierten jodwasserstoffsäures Chlor-, resp. Bromhydratropyltropein.

Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) *Tropasäurechlorid*. B. durch Erwärmen von Tropasäure mit der 7-fachen Menge Thionylchlorid im Wasserbade (vgl. MEYER, Monatshefte f. Chemie 22. 415; C. 1901. II. 527), Abspaltung des Schwefligsäurerestes aus dem nach dem Abdestillieren des überschüs-



sigen Thionylchlorids zurückbleibenden öligen Reaktionsprod. (dem Schwefligsäureester des Tropasäurechlorids) durch Schütteln in Benzolleg. mit Eiswasser, dann mit sehr verd.  $K_2CO_3$ -Lsg. Gelbes, stechend riechendes Öl, Ausbeute ca. 78% der Theorie. — Bei der Dest. wurde *Atropasäurechlorid*,  $C_9H_7OCl$ , als gelbes Öl erhalten; das zuerst ziemlich leicht bewegliche Prod. nahm nach tagelangem Aufbewahren, wohl infolge von Polymerisation, eine immer zähere Konsistenz an. Der Rückstand der Dest. erstarrte zu einer weißen Masse, die nach der Reinigung als *Tropasäure* (F. 106–107°) identifiziert wurde. — Verschiedene Vers., um das Tropasäurechlorid mit dem Tropin in Rk. zu bringen, führten nicht zum Ziel. —  *$\beta$ -Chlorhydratropasäurechlorid*. B. durch Einw. von Thionylchlorid auf  $\beta$ -Chlorhydratropasäure bei Wasserbadtemperatur. Bei Einw. desselben auf die äquimolekulare Menge von trockenem, salzsaurem Tropin auf dem Wasserbade wurde das salzsaure *Chlorhydratropyltrophein*,  $C_{17}H_{23}NO_2Cl_2$ , erhalten; gelbe, glasige Masse, aus absol. A. und Ä. weiß, krystallinisch, F. 167–170°, Ausbeute 75% der Theorie. Beim Eindampfen einer kleinen Probe dieser Substanz mit einigen Tropfen rauch.  $HNO_3$  und Betupfen des Rückstandes mit alkoh. Kali entsteht eine violette Färbung wie beim Atropin (cf. VITALI, Ztschr. f. anal. Ch. 20. 563). Pikrat, krystallinisch, F. 204°;  $(C_{17}H_{23}NO_2Cl_2)_2PtCl_4$ , orangegelb, bei 60° sintert es zu einer granroten Masse zusammen.

*$\beta$ -Bromhydratropasäurebromid*. B. analog der Cl-Verb. oder bequemer durch Einw. von  $PBr_5$  auf Tropasäure. Bei der Kondensation mit Tropin entsteht das bromwasserstoffsäure *Bromhydratropyltrophein*,  $C_{17}H_{23}NO_2Br_2$ , braune, harzartige M.; aus A.-Ä. oder h. W. weiß, krystallinisch, F. 180°. Ausbeute 94% der Theorie. Es gibt auch die VITALISCHE Farbenrk. Bei Isolierung der freien Base treten die analogen Erscheinungen wie bei der Cl-Verb. ein, es resultiert bromwasserstoffsäures Apotropin (F. 230°).

*Acetyltropasäure*. B. durch Behandeln von Tropasäure mit Essigsäureanhydrid (vgl. HESSE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 64. 286; C. 1901. II. 1016) oder Acetylchlorid; gelbliches, zähes Öl, das beim Stehen zu weißen Aggregaten erstarrt, F. 88–90°. Durch Erwärmen mit Thionylchlorid resultiert *Acetyltropasäurechlorid*, gelbes, nicht unangenehm riechendes Öl, das sich mit salzsaurem Tropin bei Wasserbadtemperatur leicht und vollständig zu dem salzsauren *Acetyl tropin* kondensieren ließ; gelbe, zähe Masse, aus der durch Alkali das freie Acetyl tropin als Öl gefällt wird. Die Überführung in *Atropin*,  $C_{17}H_{23}NO_3$ , wird dadurch bewerkstelligt, daß man die Lsg. des salzsauren Acetyl tropins in ca. 15 ccm W. (unter gelindem Erwärmen gel.) bei Zimmertemperatur stehen läßt. Es scheidet sich beim Versetzen mit Alkali zuerst ölig aus, erstarrt aber bald zu einer weißen, körnigen Masse, F. 115°, Ausbeute 80% der Theorie. Es erwies sich als völlig identisch mit dem natürlichen; optisch war es inaktiv, während das natürliche wegen Verunreinigung mit Hyoscyamin in der Regel schwach links dreht.

Die physiologische Wirkung von Chlor- und Bromhydratropyltrophein, die von L. LEWIN untersucht wurde, steht qualitativ der des Atropins sehr nahe, doch bestehen hinsichtlich Stärke und Dauer dieser Wirkung deutliche Unterschiede (vgl. LEWIN und GUILLERY, „Die Wirkungen von Arzneimitteln und Giften auf das Auge“. Berlin 1905, S. 204 ff.). Zum Zustandekommen der mydriatischen Wirkung eines Tropins kommen also der Anwesenheit eines alkoh. OH im arom. Säureradikal die Halogenatome qualitativ gleich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 723–32. 7/3. [13/2.] Charlottenburg. Organ. Lab. d. Kgl. Hochsch.) BUSCH.

Richard Wolfenstein u. Johannes Rolle, *Über halogensubstituierte Tropheine*. Der Übergang von  $\beta$ -Chlorhydratropyltrophein in salzsaures Apotropin durch intramolekulare Abspaltung von HCl (vergl. vorstehendes Ref.) ist ein den halogen-

substituierten Alkaminestern ganz allgemeiner Vorgang; doch wird die Leichtigkeit, mit der die Abspaltung vor sich geht, von der Stellung des Halogenatoms in dem Sinne beeinflusst, daß die  $\beta$ -Stellung dieselbe im Gegensatz zur  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung sehr erleichtert. — Die intramolekulare Säureabspaltung aus den untersuchten Troupeinen wurde in der Weise beobachtet, daß sie nach ihrer Darst. aus ihren salzsauren Salzen mit kohlenstoffalkali in Freiheit gesetzt und unmittelbar darauf in Ä. oder Bzl. aufgenommen wurden; die klare Lsg. trübte sich nach einiger Zeit, und es entstand ein krystallinischer Nd., der aus dem salzsauren Salz des Esters der chlorfreien, ungesättigten S. bestand. Er enthielt gewöhnlich noch etwas von dem ursprünglich vorhandenen Ester, der dadurch der Bzl.-Lsg. wieder zugeführt wurde, daß diese mit einer wss. Schicht von  $K_2CO_3$  unterschichtet wurde, wodurch die niederfallenden Krystalle wieder in die freie Base umgewandelt wurden.

Vermöge der stark basischen Wrkg. der in den Alkaminen enthaltenen tertiären Aminogruppe bildete sich beim Behandeln des freien Alkamins in wasserfreier, äth. Lsg. direkt mit dem Säurechlorid der salzsaure Alkaminester, indem sich zunächst ein quaternäres Additionsprod.  $OH \cdot R_3 : N(Cl)(COCH_3)$  bildet, das dann die organische Acylgruppe gegen den H des alkoh. OH austauscht. Die Entstehung dieser additiven Verbb. konnte vor allem dadurch bewiesen werden, daß sie imstande sind, alkoh. Hydroxyl zu esterifizieren, so daß man bei ihrer Einw. auf Alkohol zu den entsprechenden Säureestern gelangt. (Vergl. Inaug. Diss. von ROLLE, Berlin 1907.)

Vf. erinnert hier an seine frühere (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3242; C. 1904. II. 1154) Behauptung des Vorhandenseins eines Pyrrolkernes im *Sparteïn*. Der Einspruch von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1772; C. 1905. I. 1652) dagegen ist wohl dadurch hervorgerufen, daß die Vornahme der Rk. kurz mit *Sparteïn* angegeben ist, während sie mit Salzen desselben vorgenommen wurde, da freies *Sparteïn* zu leicht verdampft.

Experimenteller Teil.  $\alpha$ -Chlorpropionylchlorid, B. nach MARKOWNIKOW durch Erhitzen von Propionylchlorid (30 g) mit J (0,5 g) im Ölbad, Leiten von trockenem Cl-Gas durch die sd. Fl. bis zur theoretischen Gewichtsaufnahme (8 g) und fraktionierte Dest. Ausbeute 45% der Theorie, Kp. 107—110°; *p*-Toluididverbindung, F. 108°. —  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid, B. durch Einw. von Thionylchlorid auf  $\beta$ -Chlorpropionsäure, Kp. 144°, das entsprechende *p*-Toluidid,  $C_{10}H_{11}ONCl$ , F. 121°. —  $\alpha$ -Chlorbutyrylchlorid, B. nach MARKOWNIKOW,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Verb. nach MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4051; C. 1902. I. 177),  $\alpha$ -Chlorbutyryl-*p*-toluidid,  $C_{11}H_{11}ONCl$ , F. 98°.  $\beta$ -Chlorbutyryl-*p*-toluidid, F. 115°.  $\gamma$ -Chlorbutyryl-*p*-toluidid, F. 95°. — Durch 5stdg. Erhitzen von salzsaurem Tropin mit  $\alpha$ -Chlorpropionylchlorid auf 100—110° resultiert das ölige, in W. l. salzsaure Salz des  $\alpha$ -Chlorpropionyltropheins, aus dem der freie Ester durch Versetzen mit  $K_2CO_3$  in wss. Lsg. u. Ausschütteln mit Ä. in Freiheit gesetzt wird; Goldsalz: gelbe, glasglänzende Schüppchen, F. 131°, Pikrat,  $C_{17}H_{21}O_9N_4Cl$ : gelbe, durchsichtige Nadelchen, F. 211° (Zers.); beide wurden aus der frischen äth. Lsg. dargestellt, die nach wenigen Stunden in das salzsaure Salz des Acryltropheins übergeht. — Läßt man das  $\alpha$ -Chlorpropionylchlorid in ca. 10% ig. Bzl.-Lsg., wie oben beschrieben, stehen, so ist die Überführung in *Acryltropin* nach 5 Wochen beendet; dieses wurde der Bzl.-Lsg. mit verd.  $H_2SO_4$  entzogen. Mit Kaliumpermanganat wurde nach v. BAEYER das Vorhandensein einer Doppelbindung angegeben. Pikrat,  $C_{17}H_{20}O_9N_4$ , krystallisiert, F. 198°.  $\alpha, \beta$ -Dibrompropionyltrophein, B. durch Versetzen der schwefelsauren Lsg. des Acryltropheins mit Bromwasser, Pikrat,  $C_{17}H_{18}O_9N_4Br_2$ , in A. u. W. schwerer l. als das Pikrat des Acryltropheins, F. 185°. —  $\beta$ -Chlorpropionyltrophein, B. durch 4stdg. Erhitzen der Komponenten auf ca. 140°. Pikrat,  $C_{17}H_{21}O_9N_4Cl$ , F. 222°; Platindoppelsalz,  $C_{22}H_{28}O_9N_4Cl_2Pt$ , ll. in Wasser, ab in A., F. 205°. Goldsalz,  $C_{11}H_{10}O_9N_4AuCl_6$ , F. 135°. Die  $\beta$ -Verb. geht ebenso, aber leichter in dasselbe Acryl-

tropein über wie die  $\alpha$ -Verb. Das Pikrat seiner Dibromverb. zeigte den F. 188°. — Die B. der Chlorbutyryltropeine und ihr Zerfall in die Crotonyltropeine ist vollkommen analog den Chlorpropionyltropeinen. —  $\alpha$ -Chlorbutyryltropein, Pikrat, F. 209°, Goldsalz, F. 125°, Platinat,  $C_{24}H_{42}N_2O_4Cl_2Pt$ , F. 212°. — Crotonyltropein entsteht aus der Bzl.-Lsg. des  $\alpha$ -Chlorbutyryltropeins in ca. 35 Tagen; Pikrat, gelbe Plättchen, die sich gegen 190° zersetzen.  $\alpha,\beta$ -Dibrombutyryltropein,  $C_{18}H_{32}N_2O_2Br_2$ , entsteht beim Bromieren des Crotonyltropeins in schwefelsaurer Lsg. —  $\beta$ -Chlorbutyryltropein, Pikrat,  $C_{18}H_{32}N_2O_2Cl$ , F. 216°, Goldsalz, F. 137°, Platinsalz, in A. wl. Nadeln, F. 210–212°. Nach 6tägigem Stehen der 10%ig. Bzl.-Lsg. war der Übergang in das Crotonyltropein erfolgt, das bei der Behandlung mit Br das mit obigem identische Dibromprod. gab. —  $\gamma$ -Chlorbutyryltropein, B. durch Erhitzen der Komponenten auf 170°, Platindoppelsalz,  $C_{24}H_{42}O_4N_2Cl_2Pt$ , F. 208°. In 10%ig. Bzl.-Lsg. wurde aus diesem in 30 Tagen der *Vinylsäureester des Tropeins* (*Vinylacetyltropein*) gebildet, das Pikrat war nicht mit dem vorher erwähnten identisch, so daß die Doppelbindung zwischen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung sich befinden muß. Platinsalz, F. 204°.

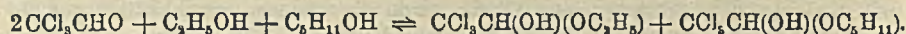
Außer mit dem Tropin wurden dieselben Säurechloride noch mit dem *Lupinin* und dem *Dimethylaminomethyläthylcarbinol* kondensiert. Bei letzteren wurde zur Kondensation das freie Alkamin verwandt, und dieses mit der molekularen Menge des Säurechlorids in äth. Lsg. zusammengebracht, wodurch sofort das salzsaure Salz des Alkaminesters entstand. Auch diese zeigten die leichte, intramolekulare Salzsäureabspaltung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 733–40. 7/3. [13/2.] Charlottenburg. Organ. Lab. der Kgl. Techn. Hochsch.) BUSCH.

**J. Gadamer, Über die Konstitution der Pseudoammoniumbasen. 2. Mitteilung.** (Vgl. Arch. der Pharm. 243. 12; C. 1905. I. 938.) Vf. hatte l. c. die Alkoholbildung der Pseudoammoniumbasen abweichend von DECKER als eine Aldehydrk. bezeichnet und die Überführung eines Alkoholats in ein anderes durch einfaches Behandeln, z. B. Abdunsten, mit einem anderen Alkohol durch das Massenwirkungsgesetz erklärt. Diese Auffassung setzt voraus, daß die Alkoholate der Pseudoammoniumbasen stets teilweise in Alkohol und Pseudobase dissoziiert sind. Damit erinnern sie aber lebhaft an die Alkoholate des Chlorals, also ebenfalls eines Aldehyds, bei dem Vf. das Äthylalkoholat durch einfaches Abdunsten mit Amylalkohol in das Amylalkoholat überführen konnte. Damals mußte es Vf. aber noch unentschieden lassen, ob neben der Massenwrkg. nicht auch dem Kp. der Alkohole eine gewisse Rolle zuzuschreiben ist. Diese Frage hat nun Vf. in Gemeinschaft mit F. Kuntze (s. folg. Ref.) experimentell geprüft, wobei sich in der Tat ergab, daß die obige Überführung eines Alkoholats in ein anderes ausschließlich auf die Massenwrkg. zurückzuführen ist. Einen sehr bequemen Weg, diesen Beweis zu erbringen, bot der l-Amylalkohol, da dessen Verb. mit Chloral das entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzt und daher auf optischem Wege einwandfrei den prozentualen Grad der Umwandlung feststellen läßt. Die Ergebnisse, auf die Pseudoammoniumbasen übertragen, scheinen mit Sicherheit zu beweisen, daß die große Reaktionsfähigkeit des Cotarnins, Berberins etc. nur durch die Aldehydform zu erklären ist. Die in dem gleichen Sinne bereits früher ausgesprochene Meinung modifiziert Vf. indessen dahin, daß er dem Cotarnin etc. selbst zwar die von DECKER, ROSEER u. a. befürwortete Carbinolform zuschreibt, aber annimmt, daß dieses Carbinol stets bis zum Gleichgewichtszustand, der von der Natur des Lösungsmittels abhängig sein wird, in die Aldehyd- oder Ketonform übergegangen ist, genau wie das Chloralhydrat, das als Carbinolform des Trichloracetaldehyds aufgefaßt werden muß. (Arch. der Pharm. 246. 89–90. 13/3. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

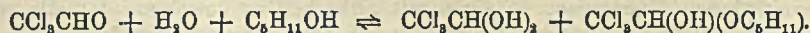
DÜSTERBEHN.

F. Kuntze, *Über Chloralalkoholate. Ihre Beziehungen zur Konstitution der Pseudoammoniumbasen.* (Vergl. vorst. Ref.) Vf. versuchte, in einigen Alkoholaten das darin enthaltene Alkoholradikal durch ein anderes zu ersetzen, indem er das Alkoholat in einem anderen Alkohol löste und den Überschuß des letzteren durch gelindes Erwärmen verjagte. Es gelang auf diese Weise leicht, sowohl das Methyl- durch das Äthylradikal, als auch umgekehrt das Äthyl- durch das Methylradikal zu ersetzen. Ebenso leicht ging die Umwandlung des Propylalkoholats in das Isopropylalkoholat vor sich. Dagegen gelang es nicht, das Butyl- durch das Äthylradikal zu ersetzen; zwar verdrängte der im Überschuß zugesetzte A. den Butylalkohol aus seiner Verb., doch war der letztere beim Eindunsten wegen seines um ca. 30° höher liegenden Kp. im Vorteil. Die Verss. lehren, daß es sich in jedem Falle nur um eine Massenwrgk. handeln kann. Der Kp. spielt keine Rolle, wenn es sich um Alkohole handelt, deren Kpp. nahe beieinander liegen; bei großen Differenzen im Kp. wird natürlich stets der höher sd. Alkohol im Vorteil sein. Bestätigt wurde diese Ansicht durch eine Reihe von Verss., die Vf. mit dem Chloralalkolat des l-Amylalkohols ausführte. Da nämlich das l-Amylalkoholat im Gegensatz zum l-Amylalkohol Rechtsdrehung besitzt, so mußte bei der Einw. eines anderen Alkohols, wenn sich Gleichgewicht herstellte, freier l-Amylalkohol entstehen und infolgedessen je nach der Menge des freiwerdenden Alkohols eine Verminderung der Rechtsdrehung, bezw. das Auftreten einer Linksdrehung zu beobachten sein. Einerseits wurde l-Chloralamylalkoholat mit der äquimolekularen Menge eines einatomigen Alkohols, andererseits das Alkoholat dieses Alkohols mit der äquimolekularen Menge l-Amylalkohol zusammengebracht. Das Endresultat war in beiden Fällen stets das gleiche; die Geschwindigkeit der Umsetzung konnte bequem verfolgt werden. Der Gleichgewichtszustand trat bei fast allen Verss. verhältnismäßig rasch ein, doch war der Grad der Einw. sehr verschieden. Die weitgehendste Einw. zeigten die primären Alkohole (B. von 40% freiem l-Amylalkohol), eine geringere die sekundären Alkohole, der Benzyl- und Zimtalkohol, eine nur geringe die tertiären Alkohole. Wurde mehr als die äquimolekulare Menge A. auf das l-Chloralamylalkoholat zur Einw. gebracht, so blieben bei 2 Mol. A. noch 50%, bei 8 Mol. A. nur noch 16% des Alkoholats intakt.

Aus allem geht hervor, daß die Chloralalkoholate teilweise in Chloral und Alkohol zerfallen, der Bildungsvorgang also ein reversibler ist. Wirkt nun z. B. auf das Amylalkoholat A. ein, so wird der neu hinzutretende A. mit dem freien Aldehyd in Rk. treten und eine neue Menge Amylalkoholat dissoziieren. Dieser Vorgang wird sich so lange abspielen, bis zwischen den 5 Komponenten Gleichgewicht eingetreten ist:

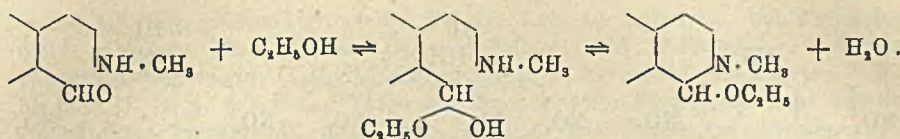


— Ein besonders charakteristisches Beispiel lieferte das *Chloralhydrat*, weil es in seinem Verhalten ein vollständiges Analogon zum Cotarnin bildet. Bei der Einw. eines Alkohols auf das Chloralhydrat tritt wie bei den Alkoholaten Gleichgewicht ein:



Da aber die eine der Komponenten, nämlich das W., infolge ihrer Schwerlöslichkeit in dem als Lösungsmittel benutzten absol. Chlf. aus dem Gleichgewichtssystem ausschied, so mußte die auftretende Rechtsdrehung eine fast vollständige Überführung in das l-Alkoholat ergeben.

Wie das Chloral reagiert auch das *Cotarnin* leicht mit Alkoholen unter Alkoholatbildung. Es findet zunächst unter intermediärer Ringsprengung Anlagerung des Alkohols an die Aldehydgruppe und darauf wegen Unbeständigkeit dieser Verb. Abspaltung von W. und Ringschluß statt:

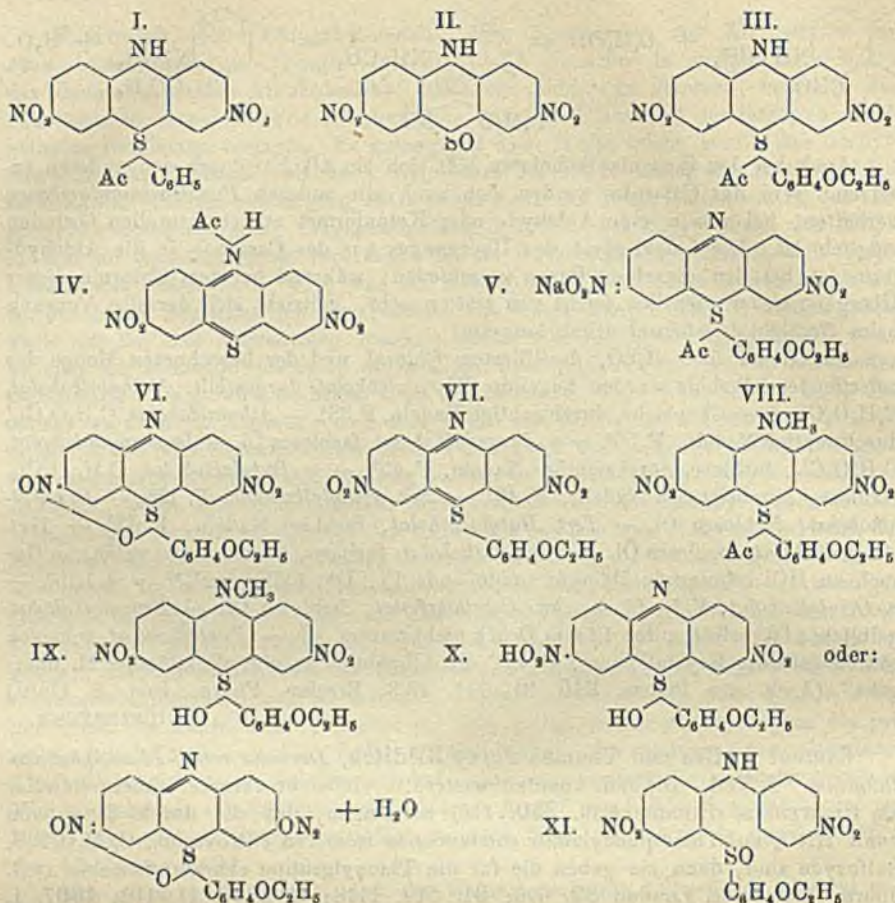


Auch bei den Cotarninalkoholaten läßt sich ein Alkohol durch den anderen ersetzen. Wie das Cotarnin werden sich auch alle anderen *Pseudoammoniumbasen* verhalten, bei denen eine Aldehyd- oder Ketonformel aus strukturellen Gründen möglich ist. Die Leichtigkeit des Überganges aus der Carbinol- in die Aldehydform ist bei den einzelnen Basen verschieden; während bei dem Cotarnin dieser Übergang außerordentlich leicht von statten geht, vollzieht sich derselbe Vorgang beim *Berberinal* außerordentlich langsam.

Aus frisch über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  destilliertem Chloral und der berechneten Menge des betreffenden Alkohols wurden folgende *Chloralalkoholate* dargestellt: *Methylalkoholat*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ , hygroskopische, durchsichtige Nadeln, F. 38°. — *Äthylalkoholat*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ , durchsichtige Nadeln, F. 50°. — *n-Propylalkoholat*, farbloses Öl. — *Isopropylalkoholat*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ , farblose, durchsichtige Nadeln, F. 45°. — *n-Butylalkoholat*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ , farblose, durchsichtige Nadeln, F. 49°. — *Sek. Butylalkoholat*, F. 12°. — *Isobutylalkoholat*, farbloses Öl. — *Tert. Butylalkoholat*, farblose Nadeln, F. 43°. — *Tert. Amylalkoholat*, farbloses Öl. — *l-Amylalkoholat*, farblose, an der Luft weiße, im Geruch an HCl erinnernde Dämpfe ausstoßende Fl, D<sup>20</sup>. 1,2371,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1,19^\circ$ . — *n-Octylalkoholat*, F. 5–6°. — *Sek. Octylalkoholat*, farbloses Öl. — *Benzylalkoholat*, gelbliches Öl, selbst unter 12 mm Druck nicht unzers. sd. — *Zimtalkoholat*, schwach rötlich gefärbte Krystallmasse, F. 42°, die allmählich in eine dickflüssige M. übergeht. (Arch. der Pharm. 246. 91–111. 13/3. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

Samuel Smiles und Thomas Percy Hilditch, *Derivate von S-Phenylphenazothionium*. I. Teil. Die Vff. konnten weitere u. vielleicht entscheidendere Beweise als BERNTHSEN (LIEBIGS Ann. 230. 116) beibringen, daß die durch Einw. von konz.  $\text{HNO}_3$  auf Thiodiphenylamin entstandenen isomeren Nitroverb.,  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ , Sulfoxyde sind, denn sie geben die für die Thionylgruppe charakteristischen (vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 696; 91. 519. 1118; C. 1906. II. 112; 1907. I. 1495; II. 898) Kondensationsrkk. mit Phenolen, Phenoläthern und aromatischen Aminen zu Salzen von Basen, welche die ersten Repräsentanten der S-Phenylphenazothioniumgruppe (I.) sind. In dieser Mitteilung beschreiben die Vff. die *Kondensation von  $\alpha$ -Dinitrodiphenylaminsulfoxyd (II.) mit Phenetol*. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht ein grünes Sulfat, für welches die Vff. trotz der Färbung die Formel III. der chinoiden Formel IV. vorziehen, da der N in diesem Dinitroderivat nicht basisch ist. Auch Di-p-nitrodiphenylamin und Di-p-nitrodiphenylaminsulfoxyd sind sauer, und Thiodiphenylamin selbst ist nur eine sehr schwache Base; auch das Phenetylsulfoxyd des Di-p-nitrodiphenylamins zeigt keine basischen Eigenschaften. Das grüne Salz liefert mit Alkali zuerst das chinoide Salz V., das dann unter Verlust von Alkalisalz in das Nitrothetin VI. übergeht. Das Nitrothetin ist in Lsg. möglicherweise im isodynamischen Gemisch mit dem Sulfoniumchinon VII. vorhanden. Durch einen großen Überschuß von kochendem W. wird das grüne Sulfat hydrolysiert zu einer karmesinroten Base. Die durch Hydrolyse aus dem Sulfat des N-Methylderivats VIII. erhaltene Base der Formel IX. hat andere Eigenschaften als die Base aus dem nicht substituierten Salz. Deshalb dürfte der roten Base eine der Formeln X. zukommen.

Die Vff. suchten diese Substanzen so zu synthetisieren, daß sie Di-p-nitrodiphenylamin und Phenetol-p-tulfinsäure kondensierten (vgl. SMILES, LE ROSSIGNOL,



Journ. Chem. Soc. London 89. 697; C. 1906. II. 112), sie erhielten mittels  $\text{OPCl}_2$  ein olivgrünes Sulfoxyd XI., konnten aber die Ringschließung am S nicht zu Ende bringen, da die B. von Sulfoniumbasen durch o-Substitution gehindert wird und die Nitrogruppen störend wirken. — Das Äthoxyl steht wohl fast sicher in o- oder p-Stellung zum vierwertigen S-Atom. — Die Leichtigkeit, mit welcher Salze des S-Phenetylphenazothioniums hydrolysiert werden, stellt es in starken Kontrast zu den früher geprüften aromatischen Sulfoniumbasen. — Die beschriebenen Nitroverb. zeigen im Gegensatz zu KAUFFMANN'S Ansichten die Fähigkeit zu fluorescieren in bemerkenswertem Grade.

Experimenteller Teil.  $\alpha$ -Dinitrodiphenylaminsulfoxyd (II.). Darst. nach BERNTSEN; die  $\alpha$ -Verb. fällt während der Rk. aus, die  $\beta$ -Verb. kann aus der Mutterlauge mit W. gefällt werden. — *S*-Phenetyl-3 : 3'-dinitrophenazothioniumsulfat (III.); aus 5 g Di-p-nitrodiphenylaminsulfoxyd, gelöst in überschüssiger konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. einem großen Überschuß von Phenetol; grünes Pulver, verliert bei  $100^\circ$  W. u. umwandelt sich in eine dunkelblaue, metallisch glänzende Substanz; wl. in k. W., ll. in A., wird durch einen großen Überschuß von W. hydrolysiert; gibt mit was. Alkalihydroxyd *Anhydro-S-phenetyl-3 : 3'-dinitrophenazothionium*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$  (VI.); braunes, krystallinisches Pulver mit grünem Metallglanz (aus Chlf. + Ä.), F. 221 bis  $222^\circ$ , ll. in Chlf. u. A., swl. in Ä. u. h. W., fluoresciert in Chlf.-Lsg. karmesinrot,

in der äth. Lsg. glänzend grüngelb; die wss. Lsg. ist purpurrot und fluoresciert nicht; gibt beim Lösen in konz. HCl und Fälln mit W. *S-Phenetyl-3 : 3'-dinitrophenazothioniumchlorid*,  $C_{30}H_{16}O_6N_8ClS$ ; gelbgrünes, krystallinisches Pulver, F. 202 bis 204°, l. in A. mit blauer Farbe und karmesinroter Fluorescenz wohl von der Anhydrobase herrührend), färbt Seide mit hellgrüner Farbe an, welches durch Alkali rötlichbraun wird. —  $(C_{20}H_{16}O_6N_8S)_2PtCl_6$ ; dunkelgrünes Pulver, unl. in W., wl. in konz. HCl. — Pikrat,  $C_{20}H_{16}O_6N_8S, C_6H_5O_7N_3$ ; grünes, in k. W. unl. Pulver, F. 216—218°. — Dichromat,  $C_{40}H_{32}O_{17}N_8S_2Cr_2$ , olivgrünes Pulver von hohem F. — *S-Phenetyl-3 : 3'-dinitrophenazothioniumhydroxyd*,  $C_{30}H_{17}O_6N_8S$ ; entsteht beim Kochen der wss. Lsg. des Sulfats oder besser beim Eingießen der h., alkoh. Lsg. des Salzes in viel W.; rote, federleichte Nadeln (aus Chlf.), dunkelt und sintert bei 150—180° u. schm. unscharf gegen 220°; verliert beim Erhitzen auf 150° W. unter teilweiser Zers. — *S-Phenetyl-N-methyl-3 : 3'-dinitrophenazothioniumsulfat* (VIII.) aus N-Methylthiodiphenylamindinitrosulfoxyd, Phenetol und konz.  $H_2SO_4$ , spröde, grüne M.; gibt mit NaOH *S-Phenetyl-N-methyl 3 : 3'-dinitrophenazothioniumhydroxyd*,  $C_{31}H_{20}O_6N_8S$  (IX.); olivbraunes Pulver (aus Chlf. + Ä.), F. gegen 200°, unl. in Ä., l. in Chlf. und A. ohne Fluorescenz; die h., wss. Lsg. ist braun; gibt mit überschüssiger HCl das *Chlorid*,  $C_{31}H_{19}O_6N_8ClS$ ; dunkelgrünes Pulver (aus wss. A. mit HCl), l. in A., wl. in h. W. —  $(C_{31}H_{19}O_6N_8S)_2PtCl_6$ ; grünes Pulver, unl. in W. und A.

*Di-p-nitrodiphenylamin*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ ; entsteht bei 20-stündigem Erhitzen von 14 g p-Bromnitrobenzol, 10 g p-Nitroanilin, 5 g  $K_2CO_3$ , 0,2 g Kupferjodid und 75 g Nitrobenzol. — *Di-p-nitrodiphenylamin-2-p-phenetylsulfoxyd*,  $C_{30}H_{17}O_6N_8S$  (XI.); tief olivgrünes, krystallinisches Pulver (aus Chlf. + Ä.), F. 170°; wl. in Ä., ll. in Chlf. und A. mit braunen oder braungrünen Lsgg.; die Farbe der alkoh. Lsg. schlägt bei Zusatz von wss. NaOH in Karmesinrot um. (Proceedings Chem. Soc. 23. 306. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 145—54. Januar. Organ.-Chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

T. Brailsford Robertson, *Notiz über „Adsorption“ und über das Verhalten von Casein in Säurelösungen*. Die Erscheinungen bei der Aufnahme von SS. aus den wässerigen Lösungen durch *Casein* haben VAN SLYKE und VAN SLYKE (cf. S. 395) als Adsorptionerscheinung gedeutet. Demgegenüber betont Vf., daß sich alle Resultate jener Forscher auch erklären lassen, wenn man annimmt, daß Casein mit der betreffenden S. ein leicht hydrolysierbares Salz bildet, und daß es sich durchaus nicht um Adsorption handeln muß.

Vf. glaubt, daß oft unvorsichtigerweise Erscheinungen als *Adsorption* erklärt werden, die sich auf rein chemische oder auf rein physikalische Prozesse zurückführen lassen, und er bemüht sich, zu beweisen, daß alle von VAN BEMMELN und von OSTWALD zusammengestellten Kriterien für Adsorption auch durch ein chemisches Verteilungsgleichgewicht (z. B. Verteilung von Cl zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff) erfüllt werden. (Journ. of Biol. Chem. 4. 35—44. Januar 1908. [4/1. 1907.] California. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab. of the Univ.) BRILL.

## Physiologische Chemie.

L. Bourdier, *Über das Vorkommen von Aucubin in den verschiedenen Arten der Gattung Plantago*. (Arch. der Pharm. 246. 81—88. 13/3. — C. 1907. II. 1535.) DÜSTERBEHN.

Giuseppe Tallarico, *Die hydrolytisch und katalytisch wirkenden Fermente im Reifungsprozeß des Obstes*. Vf. führte seine Studien an Bananen aus und benutzte für seine Verss. aus den jeweilig zu untersuchenden Früchten besonders hergestellte

Extrakte. Den katalytischen Wirkungsgrad stellte er durch Einw. des Extraktes auf  $H_2O_2$  fest, den amylolytischen durch Einw. auf Stärkelsg. und Best. des gebildeten Zuckers, den proteolytischen durch Einw. auf sterile Gelatine, und den Inversionswirkungsgrad durch Einw. auf Rohrzuckerlag. Den lipolytischen Wirkungsgrad bei den verschiedenen Stadien festzustellen, gelang nicht. Auf Grund seiner Untersuchungsresultate kommt Vf. zu folgenden Schlußfolgerungen: Im Reifungsprozeß der Bananen (*Musa sapientum* Lumeo) kommen folgende Enzyme in Betracht: 1. *Katalase*, *Invertase*, *Amylase*, *Tyrosinase* und *proteolytische Fermente*. 2. Die katalytische Tätigkeit ist eine intensive, solange die Früchte grün sind und während der Reifung, sie wird schwächer bei den schwarz gewordenen Früchten nach vollendeter Reifung. 3. Die amylolytische Wrkg. ist im grünen Stadium und bei beginnender Reife vorhanden, dann verschwindet sie. 4. Die invertierende Tätigkeit fehlt fast ganz im grünen Stadium, ist intensiv während der Reife und verschwindet allmählich am Ende derselben. 5. Die proteolytische Tätigkeit äußert sich während der Reifung, wird dann mit großer Wahrscheinlichkeit schwächer u. verschwindet. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 27—48. Januar. 49—68. Februar. Rom. Physiol. chem. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Brocq-Roussen und Edmond Gain, *Über die Haltbarkeit der Peroxydiastasen der Samen*. Vff. haben nach der früher (S. 654) beschriebenen Methode Samenarten von verschiedenem Alter, von etwa 5000 Jahre alten bis zu zweijährigen Sorten, auf ihren Gehalt an Peroxydiastasen untersucht und fanden bei einigen aus dem 18. Jahrhundert noch wirksame Peroxydiastasen, während die älteren Sorten keine Rk. auf letztere gaben. Einzelheiten bezüglich der untersuchten Samenarten cf. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 545—48. [9/3.\*]) LÖB.

W. Glikin, *Über den Eisengehalt der Fette, Lipoiden und Wachstern*. Im Fett des Knochenmarks verschiedener Tiere und Menschen ist Fe in nachweisbarer Menge vorhanden; die Art der betreffenden Fe-Verbb. unterscheidet sich wesentlich von den Nucleoalbuminen und Fe-Albuminaten, da sie in A., Ä. und Chlf. I. sind. Die Ergebnisse der nach der Methode von NEUMANN ausgeführten Fe-Bestst. stellt Vf. in einer Tabelle zusammen, aus der sich folgende Beobachtungen ergeben. Das Knochenmark junger Tiere zeigt einen höheren Fe-Gehalt als das älterer; z. B. beim neugeborenen Ferkel 1,15%, beim 6 Wochen alten 0,30%, beim 8 Wochen alten 0,15%, endlich beim älteren Schwein im Mittel 0,03%. Beim neugeborenen Hund ergab sich 4,35% (mit Vorbehalt), beim 5 Wochen alten 0,44%, beim zehnwöchigen 0,32%, beim ausgewachsenen Hund im Mittel 0,05% Fe. Es läßt sich konstatieren, daß der *Fe-Gehalt des Knochenmarks* mit dem Wachstum des Tieres, resp. des Menschen abnimmt, und zwar fast in demselben Verhältnis wie der Lecithingehalt und analog dem Fe-Gehalt der Leber, der bei neugeborenen Tieren etwa 10 mal so groß ist wie bei ausgewachsenen.

Auch Fette anderer Herkunft, wie Muskelfett, Nierenfett, das Fett des Fettgewebes, kurz, das Fett verschiedener tierischer Organe und Gewebe enthält Fe. Um jeden Zweifel auszuschalten, wurden die betreffenden Fette in äth. Lsg. mit HCl-haltigem W. mehrmals ausgeschüttelt und auf solche Weise ein von etwaigen Verunreinigungen durch Fe-Verbb. befreites Fett erhalten. Desgleichen hat sich Fe nachweisen lassen in den *pflanzlichen Fetten*, z. B. in der Kakaobutter, in verschiedenen Ölen und den verschiedenen *Wachstern*, im Bienenwachs, im Walrat (spurenweise), im chinesischen und japanischen Wachs etc. — Da das Fe durch Schütteln mit HCl-haltigem W. nicht zu entfernen ist, so wird man zu der Annahme irgend einer festen Bindung im Fettmolekül geführt. — Schließlich gelang noch der Nachweis von Fe in den ständigen Begleitern des Fettes, im *Lecithin* und



**Cholesterin.** Zum Nachweis wurde Lecithin-MERCK in methylalkoh. Lsg. mit Tierkohle gereinigt, die Lsg. eingeengt und die durch Aceton gefällte, fast farblose, salbenförmige M. im Vakuum über  $H_2SO_4$  getrocknet; sie enthielt 0,173% Fe. Andere Präparate zeigten 0,3881%, 0,181% Fe; die Platinchloridverb. des Lecithins wies einen Fe-Gehalt von 0,107% auf; ein aus Gehirn dargestelltes Lecithin hatte 0,526% Fe. — Auch im *Protagon*, sowie in anderen, aus Gehirn darstellbaren, nicht näher untersuchten Verbb. konnte Fe nachgewiesen werden. — Zwei durch Umkrystallisieren gereinigte KAHLBAUMSche Cholesterinpräparate enthielten 0,06, bzw. 0,03% Fe. Wegen der großen Schwankungen können die für Lecithin und Cholesterin gefundenen Werte nicht als endgültige betrachtet werden. Erklärlich werden diese Schwankungen, wenn man annimmt, daß die Lecithinpräparate Gemische von Fe-haltigen und Fe-freien Lecithinen darstellen, und daß das stöchiometrische Verhältnis zwischen Lecithin und Fe sich derart gestaltet, daß eine Kupplung zwischen einem Atom Fe und 3 oder mehr Mol. Lecithin stattfindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 910—15. 21/3. [27/2.] Berlin. Tierphysiol. Inst. der Landw. Hochschule.) JOST.

E. Friedberger und A. Seelig, *Zur Hämolyse bei den Kaltblütern. I. Ein echtes Hämotoxin im Serum des Frosches und der Einfluß der Leberexstirpation auf den Giftgehalt des Serums.* Im Serum von *Rana esculenta* sind Hämolytine enthalten, welche nicht dem Typus der komplexen Hämolytine entsprechen, sondern als echte Toxine im Sinne ERLICHs anzusehen sind. Durch Erhitzen auf 50° werden diese Toxine unwirksam und gehen dabei in Toxoide über. Es genügt, durch Vorbehandlung von Kaninchen mit hämolytischem Froschserum Antilytine zu erzeugen; für die gegenseitige Einw. zwischen Lysin und Antilysin gilt das Gesetz der Multipla. Die antilytische Wrkg. des Serums des mit Froschserum behandelten Kaninchens beruht auf der Ggw. eines echten Antitoxins und ist nicht durch Komplementablenkung vorgetäuscht. Das Hämolysin für Kaninchenblut im Froschserum ist verschieden von demjenigen für Menschenblut; das Antitoxin im Serum des mit Froschserum vorbehandelten Kaninchens neutralisiert ausschließlich das Gift im Serum des Frosches, nicht das des Aales. — Nach Leberexstirpation verschwindet nach einiger Zeit das Hämolysin für Kaninchenblut aus dem Serum des Frosches. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 46. 421—33. 27/3. Königsberg i. Pr. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Friedberger, *Über das Verhalten der Komplemente in hypertonen Salzlösungen.* Unter dem Einfluß des Lichtes nimmt, wie das allgemein bekannt ist, der Komplementgehalt des Normalmeerschweinchenserums ab und schwindet allmählich; bei mit NaCl versetztem Serum zieht sich diese Abnahme bedeutend länger hin. Dagegen schützt die Besatzung mit 4% NaCl nicht gegen die Einw. von komplementvernichtenden Temperaturgraden. Bei der Lagerung konserviert der NaCl-Zusatz das Komplement. Das gesalzene Serum erwies sich auch dem Einfluß chemischer Stoffe (Phenol) gegenüber resistenter als das ungesalzene. Bei Einw. von Tageslicht nimmt mit zunehmender Salzkonzentration die Komplementzerstörung im Serum bis zu einem gewissen Grade ab. Vf. teilt ferner Verss. über die Dauerhaftigkeit des in hypertonen Salzlsg. konservierten Komplementes nach Verdünnung des Serums bis zur Isotonie und über die Konservierung des Komplementes in verd. Seris mit. Außer dem NaCl wurde noch eine Reihe anderer Salze bezüglich ihrer Brauchbarkeit zur Komplementkonservierung untersucht.  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $KJO_3$ ,  $NaJO_3$ ,  $BaCl_2$  zerstören in isotonischer Lsg. binnen wenigen Stunden das Komplement. Tageslicht und Lagerung wirkt auf das getrocknete Komplement nach und nach schwächend, dagegen ist ein Einfluß höherer Tempe-

raturen auf den Komplementgehalt bei getrocknetem Serum erst nach Anwendung von 60° und bei 14-stünd. Einw. zu beobachten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 46. 441—56. 27/3. Königsberg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Carlo Bezzola, *Über die Beziehungen zwischen Lecithin und Serumkomplement bei der Hämolyse durch Cobragift*. Vf. weist nach, daß ein Präcipitat in gleicher Weise, wie das Komplement eines komplexen Hämolysins, auch das Cobragift aktivierende Lecithin zu verankern imstande ist. Die Komplettierung durch Lecithin und n. Meerschweinchenserum ist zwei verschiedenen Substanzen zu verdanken, und beruht speziell die Komplettierung durch das Meerschweinchenserum nicht auf dessen Lecithingehalt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 46. 433—38. 27/3. Pavia. Hyg. Inst. d. Univ. Königsberg.) PROSKAUER.

Alfred Pettersson, *Studien über die Endolysine*. Zahlreiche, vielfach variierte Verss. haben dargetan, daß die baktericiden Leukocytenstoffe erst nach großer Schädigung der Zellen aus diesen austreten. Werden die Leukocyten z. B. durch Einfrieren, Erhitzen oder durch Vergiftung zugrunde gerichtet, so kann man sie in Lsg. bringen. Von lebenden, n. Zellen werden sie an die umgebende Fl. nicht abgegeben, und im Blutplasma, bezw. Serum kommen sie deshalb nicht vor. Darin ähneln sie den Endoenzymen u. Endotoxinen, weshalb Vf. sie Endolysine benennt.

Die Endolysine werden, wie die Serumbakteriolyse u. andere Enzyme, durch A. und Alkohol-Äther aus ihren Lsgg. gefällt; sie sind komplexe Körper und mit den hämolytischen Toxolecithiden der Organextrakte ebensowenig analog, wie mit den im n. Serum nachgewiesenen kokkostabilen, hämolytischen Substanzen. Dagegen besteht eine deutliche Übereinstimmung zwischen den baktericiden Leukocytenstoffen und der BUCHNERSchen Zymase nicht nur in bezug auf ihre Fällbarkeit durch A. und A. + Ä., sondern auch darin, daß die erhitzten Leukocytenstoffe reaktiviert werden können. Die letzteren dürfen daher mit gleichem Recht zu den Enzymen gerechnet werden, wie die Hämolysine und Serumbakteriolyse. Die größere Widerstandsfähigkeit der Endolysine gegen Hitze wird nicht bedingt durch die ungleiche Lösung im Serum, sondern sie ist eine charakteristische Eigenschaft gewisser Endolysine. Dieselben unterscheiden sich von den entsprechenden Serumalexinen dadurch, daß sie vom PUKALLSchen Filter zurückgehalten werden, während die letzteren durchgehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 46. 405—11. 27/3. Stockholm. Bakter. Lab. Karolin. Inst.) PROSKAUER.

P. F. Richter u. H. Gerhartz, *Über die Einwirkung der Röntgenstrahlen auf Fermente*. Verss., die zunächst mit Adrenalin angestellt wurden, zeigten, daß durch Bestrahlung desselben seine Wrkg. auf den Blutdruck und die damit im Zusammenhang stehende Zuckerausscheidung meist erheblich modifiziert wurde. — Von Fermenten wurden diejenigen des Labs, der Hefe, des Pepsins, Pankreatins auf ihr Verhalten gegen Röntgenstrahlen geprüft. Eine Einw. durch die letzteren ließ sich nicht nachweisen. Die Theorien, die die Röntgen- und Radiumstrahlenwirkung durch die Beeinflussung fermentativer Vorgänge erklären wollen, scheinen daher auf sehr schwachen Füßen zu stehen. (Berl. klin. Wchschr. 45. 646—48. 30/3. Berlin. Lab. Polyklin. Inst. f. innere Med.) PROSKAUER.

Huerre, *Analyse einer aus einer Pankreascyste stammenden Flüssigkeit*. Die Fl., Gesamtvolumen 2000 ccm, besaß eine schwärzliche, nach dem Filtrieren eine hellbraune Farbe, deutlich alkal. Rk. u. einen pankreassaftähnlichen Geruch. Trockenextrakt bei 100° : 5,56%. Fibrin, Fibrinogen, Mucin, FEHLINGSche Lsg. reduzierende Substanzen, Globuline, Albumosen u. Peptone waren nicht vorhanden, dagegen

fanden sich Nucleoalbumine vor. Serin war vielleicht in sehr geringen Mengen zugegen. Die Fl. zeigte eine deutliche amylytische Wrkg., dagegen keine oder doch nur sehr schwache proteolytische, emulgierende u. verseifende Eigenschaften. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 287—90. 16/3.) DÜSTERBEHN.

Johannes Bock, *Untersuchungen über die Nierenfunktion. II. Über die Ausscheidung der Phosphate bei gesteigerter Harnflut.* Vf. untersuchte den in kurzen Zeitperioden gewonnenen Harn von Kaninchen nach intravenöser Injektion verschiedener, Diurese bewirkender Lsgg. Während die Zuckerdiurese, Salz- u. Purindiurese konstant eine bedeutende Vermehrung der Phosphorsäureausscheidung im Harn bewirken, übt die Wasserdiurese gewöhnlich keine Wrkg. auf die Ausscheidung der Phosphate. Diese Feststellungen widersprechen LOEWIS Theorie, wonach es sich bei der Phosphorsäureausscheidung um eine „echte Sekretion“, unbeeinflusst von der Diurese, handelt, während Chlor und Harnstoff einfach mittels Filtration ausgeschieden werden. Mit dieser Auffassung fällt auch eine darauf gestützte Annahme, daß die Phosphorsäure sich in kolloidaler Bindung im Blute finde. Zwischen der Größe der Diurese und der Phosphorsäureausscheidung besteht kein bestimmter Zusammenhang. Es lassen sich die Befunde nicht mit der Auffassung in Einklang bringen, daß die Tätigkeit der Niere auf Filtration und Rückresorption beruhe. Vf. kommt zum Schlusse, daß es sich dabei um eine echte Drüsentätigkeit handle. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 227—50. 9/3. Kopenhagen. Pharmakolog. Inst.) ABDERHALDEN.

Johannes Müller, *Über den Zuckerverbrauch bei der Muskelarbeit.* Die Studie von LOCKE und ROSENHEIM (S. 871) wird als eine Nachprüfung einer Arbeit des Vfs. (VERWORNs Ztschr. für allg. Physiologie) charakterisiert. Hingegen war es Vf., im Gegensatz zu obigen Forschern, gelungen (Festschrift für J. ROSENTHAL, Leipzig 1906), durch Darst. und Analyse des Zn-Salzes Milchsäure in der Durchströmungsflüssigkeit nachzuweisen. Die Menge der gebildeten Milchsäure, die, trotz genügender O-Zufuhr, bei der Herztätigkeit entstand, entsprach dem Zuckerverbrauch. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 831—33. 7/3. [21/2.] Rostock. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

Georg Burkhardt, *Über die Leistungen verlagelter Pankreasstücke für die Ausnutzung der Nahrung im Darne.* Zur Beurteilung der Rolle der mit dem Darm nicht mehr kommunizierenden Pankreasstücke stellte Vf. Unterss. an Tieren an, die nur noch ein unter die Bauchhaut verlagertes Drüsenstück besaßen, dessen Sekret durch eine Fistel nach außen abfließen konnte. Es zeigte sich dabei, daß das Fistelsekret des transplantierten Pankreasstückes sämtliche Verdauungsfermente enthielt. Das tryptische wird durch Darmpreßsaft aktiviert und in seiner Wrkg. verstärkt. Zusatz von saurem Magensaft hat die verdauende Kraft der Pankreasfermente nicht aufgehoben. Deshalb war die Resorption der Fette wie der Eiweißstoffe nur sehr wenig beeinträchtigt, solange der Hund das Sekret der Fistel nach Belieben auflecken konnte. Sie war am meisten gestört, wenn der Saft aufgefangen und so dem Organismus entzogen wurde. Durch Stauung (Kompressivverband) konnte das Sekret teilweise verwertet werden. Die Störung der Nahrungsresorption erwies sich unabhängig von dem Auftreten einer Glykosurie, indem nach  $\frac{3}{4}$  Jahren sich noch kein Diabetes eingestellt hatte. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß es nicht eine innere Funktion des Pankreas ist, durch welche die Tätigkeit der resorbierenden Elemente beeinflusst wird, sondern, daß die Leistungen der Bauchspeicheldrüse für die Resorption der Eiweißstoffe und Fette einzig und allein auf der Produktion des äußeren Sekretes beruhen, mag dieses direkt oder indirekt dem

Darme zugeführt werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 251—64. 9/3. Greifswald. Med. Klinik.)  
ABDERHALDEN.

H. Dorlencourt, *Vermeintliche Gegengifte gegen Alkaloide und künstliche Antitoxine*. Vf. prüft die Angaben von BAUDRAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1000; 140. 884; 141. 330; 891; C. 1905. I. 263; II. 774), daß bei Behandlung von Pflanzenalkaloiden mit  $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$  künstliche Antitoxine erzeugt werden können — eine Ansicht, von der BAUDRAN selbst abkam — bei der intramuskulären Injektion von *Strychnin* am Tier. In der Tat kann man tödliche Dosen *Strychnin* gemeinsam mit dem durch  $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$  modifizierten *Strychnin* einem Tier ohne jede Giftwrkg. einspritzen. Da Erhitzen der Injektionsmischung auf 120° keine Änderung in der Wrkg. hervorruft und Mn-Salze, wie  $\text{MnCl}_2$ , ebenso als Antidot für *Strychnin* wirken, so handelt es sich nicht um ein spezifisches Antitoxin, sondern um eine noch nicht aufgeklärte Wrkg. der Mn-Salze. Vielleicht können dieselben als therapeutisches Hilfsmittel in dieser Richtung verwertet werden. Bei intracerebraler Injektion sind die Verhältnisse die gleichen wie bei intramuskulärer. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 82—88. Febr. Hospital BOUCICAUT. Lab. von TIFFENEAU.)  
LÖB.

V. Forll, *Über die Wirkung des Strychnins auf die Nervenfasern des Herzvagus*. Vf. ließ auf die Nervenfasern des Herzvagus von Katzen eine Ringer-Strychninsulfatlg. einwirken u. konstatierte dabei eine Herabsetzung der Leitungsfähigkeit, bezw. Reizbarkeit der affizierten Nervenstelle, analog der Wrkg. desselben Stoffes auf die Nervenfasern des Halssympathikus (Zentralblatt f. Physiol. 21. 269; C. 1907. II. 929). (Zentralblatt f. Physiol. 21. 823—27. 7/3. [12/2.] Rom. Physiol. Inst.)  
ABDERHALDEN.

B. Boehm, *Über Wirkungen von Ammoniumbasen und Alkaloiden auf den Skelettmuskel*. Bei Vergiftung mit Muskarinchlorid, Tetramethylammoniumchlorid, Vlearin u. Nicotin wird an den Muskeln von *Rana esculenta* neben der indirekten häufig auch die direkte Reizbarkeit aufgehoben. Diese Muskelwrkg. ist umkehrbar. Sie tritt nach Vergiftung mit Curarin nicht auf. Es wird ferner konstatiert, daß die Lsgg. der Chloride von Cholin, Muskarin, Neurin, Tetramethyl-, Trimethyläthyl-, Trimethylvalerylammonium u. Nicotin bei der Einw. auf die Muskeln von Fröschen fast momentan eine tonische Kontraktur des Muskels hervorrufen. Diese Kontraktur bleibt aus, wenn der Muskel vorher in eine Curarin-Ringerlsg. eingetaucht war, und wird durch ein nachfolgendes Curarin-Ringerbad gewöhnlich schneller gelöst, als sie von selbst sich wieder ausgleicht. Die Kontraktionserscheinungen spielen sich bei völlig intakter indirekter Reizbarkeit der Muskeln ab. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 265—70. 9/3. Leipzig. Pharmakolog. Inst.)  
ABDERHALDEN.

Oskar Gross, *Die Wirksamkeit des Pepsins und eine einfache Methode zu ihrer Bestimmung*. Mittels der früher vom Vf. angegebenen Methode, die tryptische Kraft eines Pankreassaftes zu bestimmen (S. 660), wurde festgestellt, daß das SCHÜTZ-BORISSOWSche Gesetz keine Gültigkeit hat. Dies beruht darauf, daß die hierfür sprechenden Resultate mittels Methoden gewonnen waren, die nicht genau sind. Es gilt dies auch für das METTSche Verf.; die Fehlerquelle basiert auf der Ggw. von Verdauungsprodd. des Eiweißes, — auch die Ggw. von Kohlehydraten und NaCl kann störend wirken —, die im Lumen der Capillare des zu verdauenden Eiweißröhrchens in hoher Konzentration liegen bleiben u. so ihre antifermentative Kraft entfalten können. Dazu kommt, daß das Hühnereiweiß, aus dem die METTSchen Röhrchen hergestellt werden, durchaus inkonstant in seiner Zus. ist und sich außerdem bei längerem Aufbewahren ändert. Diese Fehlerquellen sind auch bei

den Bestf. des Pepsins vorhanden. Genau ist die JACOBYsche und die FULDEsche Methode; letztere ist eine Modifikation der erstereu.

Das vom Vf. vorgeschlagene Verf. ist folgendes. Aus Caseinum purissimum Grüber werden 1‰ige Lsgg. bereitet, die so viel HCl enthalten, als zum Optimum der Verdauung nötig ist. Auf 1 g Casein kommen 16 ccm einer 25‰ig. HCl (D. 1,24) und 1 l W. Je 10 ccm dieser auf 30–40° vorgewärmten Fl. werden in eine Reihe von Reagenzgläsern gebracht und mit steigenden Mengen des zu untersuchenden Magensaftes  $\frac{1}{4}$  Stunde lang in einem Thermostaten gehalten; nach dieser Zeit werden jedem Gläschen einige Tropfen einer konz. Lsg. von Natriumacetat zugesetzt; das unverdaute Casein fällt dabei aus, im Gegensatz zu den Caseosen. So erkennt man die geringste Menge Magensaft, die in 15 Minuten alles Casein verdaut hat. Wie bei der Trypsinverdauung wird der Wert der Einheit der verdauenden Kraft derjenigen Saftmenge beigelegt, welche in 15 Minuten 10 ccm der Caseinlsg. (0,01 g Casein) so verdaut, daß durch Natriumacetat keine Trübung mehr auftritt.

Vf. beleuchtet die Frage, wieviel Pepsineinheiten ein n. Magensaft, wie man ihn nach einem Probefrühstück bekommt, besitzt, und zeigt, daß auch die Pepsinverdauung nach stetigen Proportionen wächst, nicht nach dem SCHÜTZ-BORISSOWschen Gesetze. — Die Methode läßt sich ferner zu qualitativen Unters. auf Pepsin verwenden. (Berl. klin. Wchschr. 45. 643–46. 30/3. Greifswald. Med. Klinik.)

PROSKAUER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Pringsheim, *Über die Fuselölbildung durch verschiedene Pilze*. Vf. prüfte verschiedene Pilze (*Mucor racemosus*, *Rhizopus tonkinensis*, *Monilia candida*, *Torula V*) auf die Fähigkeit, Leucin in Amylalkohol umzuwandeln, und fand, daß diese allen den geprüften Pilzarten zukam. Je geringer die Menge des produzierten A., desto reicher war er an Fuselöl. Es wurde aber durch diese Pilze ein geringerer Prozentsatz von Leucin in Amylalkohol übergeführt, als das durch wachsende Hefe geschehen war. (Biochem. Ztschr. 8. 128–31. 19/2. 1908. [9/12. 1907.] Göttingen. Landw.-bakt. Inst. der Univ.)

RONA.

Arthur Slator, *Studien über Gärung*. Teil II. *Der Mechanismus der alkoholischen Gärung*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 128; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 123; C. 1906. I. 1034; 1907. I. 651.) Die Geschwindigkeit der Gärung wird durch Messung der Druckänderung infolge des gebildeten CO<sub>2</sub> in dem früher beschriebenen App. verfolgt. — Die Aktivität lebender Hefe ist meist die gleiche unmittelbar nach dem Vermischen mit der Zuckerlsg. und einige Stunden später; nur bei manchen Hefeproben wird die Gärung erst nach  $\frac{1}{2}$  Stde. gleichförmig. Mit W. angerührte Hefe zeigt auch nach dem Stehen über Nacht noch unverminderte Gärkraft. — *Glucose* und *Lävulose* werden gleich schnell vergoren. Wird die Hefe durch verschiedenerelei Einflüsse (Hitze, Zusatz von A., Jod oder Alkali) geschwächt, so leidet die Aktivität gegenüber beiden Zuckerarten in ganz gleicher Weise. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Tatsache dadurch zu erklären ist, daß Glucose und Lävulose zuerst in die (identische) Enolform übergehen, deren Vergärung dann die Geschwindigkeit der Rk. bestimmt. Eher ist anzunehmen, daß die zwei Zuckerarten sich mit dem Enzym zu einem Zwischenprod. vereinigen, u. zwar in beiden Fällen zu demselben, welches seinerseits nicht merklich rückwärts unter B. von Glucose und Lävulose zerfällt. Die *Vergärungsgeschwindigkeit des Invertzuckers* ist dieselbe wie die der Glucose oder Lävulose.

Vergärung der Galaktose (vgl. E. F. ARMSTRONG, Proc. Royal Soc. London Serie B. 600; C. 1905. II. 1807). Nicht alle Hefen können *Galaktose* vergären; diejenigen, welche dazu imstande sind, erwerben das Vermögen erst durch Gewöhnung, indem sie in Ggw. dieser Zuckerart heranwachsen. Gewöhnliche Brauerhefe ist ohne Einw. auf Galaktose. Ebenso verhalten sich Kulturen von *Saccharomyces Carlsberg I, cerevisiae* u. *Thermantitonus*, die in Würze herangewachsen sind. Werden dagegen die letzteren Hefearten in Lsgg. von hydrolysiertem Milchsücker, also einem Gemenge von Glucose und Galaktose gezüchtet, so sind sie befähigt, Galaktose zu vergären, und zwar je nach Rasse und anderen nicht untersuchten Bedingungen etwa  $\frac{1}{5}$ , bis  $1\frac{1}{2}$  mal so stark als Glucose. S. LUDWIGII greift Galaktose auch dann nicht an. Gemenge von Glucose und Galaktose werden durch an Galaktose gewöhnte Hefe annähernd ebenso schnell vergoren wie Glucose allein; man kann daraus schließen, daß beide Zuckerarten durch dasselbe Enzym zerlegt werden. Wenn nämlich die Vergärung jeder Zuckerart durch ein eigenes Enzym bewerkstelligt würde, so sollte man erwarten, daß sich beide Vorgänge addierten, die  $\text{CO}_2$ -Entw. also verdoppelt wäre. Agenzien, welche die Gärkraft der Hefe schwächen (Hitze oder Zusatz von A.), beeinflussen bald mehr ihre Aktivität gegenüber der Glucose, bald mehr die gegen Galaktose. Eine vorübergehende Anhäufung von Glucose findet bei der Vergärung der Galaktose nicht statt (s. u. bei Maltose). Durch Dauerhefe wird Galaktose nicht, durch Preßsaft langsam vergoren. — *Mannose* wird von allen Hefen, welche Glucose angreifen, ohne vorangehende Gewöhnung vergoren, und zwar je nach Rasse und Beschaffenheit der Hefe bald schneller, bald langsamer.

Vergärung von Disacchariden. Bei schwer hydrolysierbaren Polysacchariden, Glykogen, Dextrin und anderen, ist die Vergärungsgeschwindigkeit von der Schnelligkeit der Hydrolyse durch die vorhandenen Enzyme abhängig. Bei der Saccharose und der Maltose vollzieht sich die Spaltung so schnell, daß dieser Vorgang keinen nachweisbaren Einfluß auf den Gärungsprozeß ausübt. Während der Vergärung von *Maltose* häuft sich infolge der vorangehenden Hydrolyse Glucose in der Gärflüssigkeit an: Fügt man zu einer mit gewöhnlicher Hefe versetzten Maltose-lsg. gleich zu Beginn der Gärung eine Maltose nicht, wohl aber Glucose vergärende Hefeart, *S. exiguus*, so tritt keine Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Entw. ein; dagegen ist die Gärgeschwindigkeit nach 3 Stdn. eine ganz erheblich größere, weil nunmehr die inzwischen gebildete Glucose von *S. exiguus* mitvergoren wird. Maltose wird bei  $15^\circ$  nur  $\frac{2}{3}$  mal, bei  $30^\circ$  fast ebenso schnell wie Glucose vergoren.

Die Vergärungsgeschwindigkeit ist nahezu unabhängig von der Zuckerkonzentration, nur in sehr verd. Lsgg. nimmt sie etwas ab. Der Einfluß der Temperatur ist bei den verschiedenen untersuchten Zuckerarten ein ziemlich gleichmäßiger; nur die Vergärung der Maltose hat einen besonders hohen Temperaturkoeffizienten. —  $1\%$ ig. *Milchsäure*lsgg. entwickeln mit Hefe nahezu kein  $\text{CO}_2$ ; die Gärung setzt aber sofort heftig ein, wenn noch die gleiche Menge Glucose zugesetzt wird. Vf. erblickt in diesem Vers. eine Bestätigung seiner früher geäußerten Ansicht, daß Milchsäure nicht Zwischenprod. der alkoh. Görung sein kann. — Gibt man eine sehr geringe Menge Zucker zu viel Hefe, so wird der Zucker rasch vergoren und die  $\text{CO}_2$ -Entw. sinkt alsbald wieder auf den Betrag, den sie vor dem Zuckerzusatz hatte, indem die n. Selbstgärung, d. h. die Glykogenvergärung, weiter geht. Mit diesem Vers. und auch noch mit anderen Tatsachen ist die Annahme von KOHL (Annales de la Brasserie 1907. 306; Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 74; C. 1907. I. 1637), daß das *Glykogen* Zwischenprod. der alkoh. Görung sei, kaum in Einklang zu bringen.

*Hefegifte* (KJ, Jod, Salicylsäure, Kupfersulfat) beschleunigen in keiner Konzentration die Gärung. Die günstige Wrkg., welche frühere Autoren bei Zusatz sehr kleiner Mengen dieser Stoffe beobachtet haben, ist der Beschleunigung des

Hefewachstums zuzuschreiben. Haferschrot übt keinen günstigen, sondern einen schädlichen Einfluß aus (vgl. DELBRÜCK, Wechschr. f. Brauerei 23. 513; C. 1906. II. 1773.)

Gärung durch Präparate aus Hefe. Bringt man „Zymin“ in eine Zuckerlsg., so ist das Enzym zunächst ganz unwirksam, in 1—2 Stdn. setzt die Rk. ein, erreicht ein Maximum, fällt hierauf zuerst rasch, dann langsam u. stetig ab. Läßt man Zymin vorher einige Stunden mit W. angerührt stehen, so setzt die Gärung viel schneller ein. Glucose und Lävulose werden gleichschnell vergoren. Die Zuckerkonzentration ist von geringem Einfluß. Neutrale Kaliumphosphatlsgg. (durch Lösen von 10 g Dikaliumphosphat in 100 ccm  $\frac{1}{5}$ -n.  $H_2SO_4$  bereitet) beschleunigen sowohl die Selbstgärung, als auch die Gärung von Glucose und Invertzucker mit Zymin, sind dagegen ohne Einw. bei Verwendung von lebender Hefe. Bei niedriger Temperatur getrocknete Hefe verhält sich wie Zymin.

Die bei den Gärungsgeschwindigkeitsmessungen mit Glucose, Lävulose, Mannose und Galaktose gemachten Beobachtungen erklären sich am besten unter der Annahme, daß sich das jeweils vorhandene Enzym vollständig mit dem Zucker zu einem Zwischenkörper vereinigt, dessen Zerfall die Geschwindigkeit der  $CO_2$ -Entw. bestimmt. Glucose und Lävulose werden durch das gleiche Enzym gespalten, die beiden anderen Zuckerarten vielleicht je durch ein eigenes (Manno- und Galaktozymase). Die Tatsachen, welche für letztere Annahme sprechen, sind ganz ähnlicher Natur wie die, welche für die Verschiedenheit der Invertase und Maltase angeführt werden. (Journ. Chem. Soc. London 93. 217—42. Febr. Burton-on-Trent.)

MEISENHEIMER.

Hans Pringsheim, *Der Einfluß der chemischen Konstitution der Stickstoffnahrung auf die Gärfähigkeit und die Wachstumsenergie verschiedener Pilze*. 2. Mitteilung (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4048; C. 1907. I. 418). Die Unterss. ergeben, daß wie bei der Hefe auch bei manchen Pilzen (*Rhizopus tonkinensis*, *Mucor racemosus* und *Torula I*) die Fähigkeit, die alkoh. Gärung hervorzurufen, von der Anwesenheit der Aminosäurerestgruppe im Molekül der N-Nahrung abhängt, während andere (*Allescheria Gayonii* und *Torula V*) auch ohne diese Gruppe gären können. In Übereinstimmung mit den von CZAPEK bei *Aspergillus niger* gewonnenen Resultaten wirken auch bei anderen Pilzen (*Rhizopus tonkinensis*, *Mucor racemosus* und *Torula V*) solche N-Quellen besonders günstig auf das Wachstum. Eine Ausnahme machte *Allescheria Gayonii*, die auf anderer N-Nahrung ebenso gut gedeiht. Der N-Gehalt der Pilzernte von *Allescheria* ist gewissen Schwankungen unterworfen, die jedoch in keiner gesetzmäßigen Abhängigkeit von der Struktur der N-Quelle zu stehen scheint. (Biochem. Ztschr. 8. 119—27. 19/2. 1908. [9/12. 1907.] Göttingen. Landw.-bakt. Inst. der Univ.)

RONA.

E. Levy u. E. Krencker, *Über die baktericide Wirkung des Glycerins*. Vff. ließen 10—100%iges Glycerin bei 37, 24 und bei 12° auf verschiedene Mikroorganismen einwirken. Schimmelpilze werden erst bei einem Glyceringehalt von 30 bis 35% in ihrer Entw. gehindert, Tuberkelbazillen in 80%igem Glycerin bei 37° in 49 Stdn. abgetötet. Je höher die Temperatur ist, desto intensiver wirkt Glycerin ein. 10%ige Glycerinlsgg. töten bei 37° Staphylokokken nach 12 Tagen, Typhusbazillen nach 13 und Diphtheriebazillen nach 3 Tagen. Bei 37° trat für einzelne Bakterien die Erscheinung auf, daß ein höherer Glyceringehalt als 50% die mikro-bicide Wrkg. nicht mehr erhöhe. Unter 50% wird diese allmählich schwächer. Es handelt sich bei der Einw. des Glycerins um keinen chemischen Prozeß, sondern um einen solchen, der in Analogie zu setzen ist mit der Einw. von Lagg. mit

hohem osmotischen Druck auf gequollene Körper. (Hygien. Rdsch. 18. 323—30. 15/3. Straßburg i/E. Hygien. Inst. d. Univ. und med. Abtlg. II des Bürgerspitals.)  
PROSKAUER.

## Pharmazeutische Chemie.

Hugo Kühl, *Über Vasolimente*. Vf. hat Verss. über die Herst. von Vasolimenten gemacht und kommt zu folgenden Ergebnissen: Es ist wesentlich, die SS. mit der  $\text{NH}_3$ -Fl. so lange zu erhitzen, bis der A. u. überschüssiges  $\text{NH}_3$  verflüchtigt ist. Das noch warme Vasoliment darf nicht nach  $\text{NH}_3$  riechen. Bei der Herst. von Salicylsäurevasoliment erhitzt man am besten zuerst beide SS. mit dem Spiritus Dzondii und setzt dann das Paraffinum liquidum zu. (Pharmaz. Ztg. 53. 250—51. 25/3.)  
HEIDUSCHKA.

Giulio Nardelli, *Über eine neue organische Quecksilberverbindung das „Jodargyrum“*. Vf. untersuchte das Jodargyrum,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{SHg}_4\text{J}_4$  (vgl. PAOLINI, Gaz. chim. ital. 37. I. 58; C. 1907. II. 359), vom pharmakologischen Standpunkte aus u. fand folgendes: Das Hg wird durch den Harn in größerer Menge ausgeschieden, als durch die Faeces. Bei kleinen Dosen (0,3—0,5) wird das J in 24 Stunden ausgeschieden, bei größeren dauert es länger. Der dritte Bestandteil des Jodargyrum, das Thiophen, konnte im Harn nicht nachgewiesen werden, es scheint sich also im Körper zu verändern. — Therapeutisch kann das Jodargyrum in der Behandlung der Syphilis gute Dienste leisten, besonders als trocknes Antiseptikum.

Das *Chlorargyrum*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{HgCl})_4$ , ist analog dem Jodargyrum zusammengesetzt und verhält sich pharmakologisch wie dieses, hat aber keine Vorzüge, da es die Granulation nicht anregt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 69—83. Februar. Rom. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)  
HEIDUSCHKA.

A. Gawalowski, *Carbo ossium*. Unter diesem offizinellen Namen sind immer die schwarz gebrannten Knochen (*Spodium*) zu verstehen. Es soll rein samtschwarz sein, etwas Glanz besitzen, an der Zunge haften, geruch- und geschmacklos sein u. an verd. KOH oder NaOH beim Kochen keine bräunlich färbenden Anteile abgeben. Vf. führt weiter Prüfungen an, die zum Nachweis von Gips, Erdsulfiden u. Chloriden dienen, und weist zuletzt darauf hin, daß das Spodium, im Platintiegel anhaltend geglüht, dann mit alkoh. Ammoniumnitratlg. durchfeuchtet und nochmals geglüht, weiße Knochenasche hinterlassen muß; einzelne bräunlichgraue Stückchen beweisen, daß zur Gewinnung des Spodiums auch alte Erdknochen verwendet wurden. (Pharm. Post 41. 166. 18/2.)  
BUSCH.

A. Astruc u. E. Déjean, *Die alkoholische Tinktur und Alkoholatur der Digitalis*. Vff. haben den Gehalt an krystallinischem Digitalin (Digitoxin von SCHMIEDEBERG u. KILLIAN) vergleichsweise in der alkoh. Tinktur und der Alkoholatur der Digitalisblätter bestimmt, wobei sie zur Herst. dieser Präparate wilde u. kultivierte Digitalis aus den Vogesen und Pyrenäen benutzten. Die Blätter der wilden Digitalis der Vogesen enthielten im getrockneten Zustande 0,147%, der kultivierten 0,121%, diejenigen der wilden Digitalis der Pyrenäen im getrockneten Zustande 0,161%, im frischen Zustande 0,018%, der kultivierten Digitalis im getrockneten Zustande 0,141%, im frischen Zustande 0,0125% krystall. Digitalin. Auffallend ist, daß die getrockneten Blätter etwa 10mal mehr Digitalin enthalten, als die frischen Blätter, obgleich 100 Teile der letzteren etwa 20 Teilen getrockneter Droge entsprechen. Die aus den getrockneten Blättern hergestellte Tinktur enthielt 3—4mal mehr Digitalin, als die aus den frischen Blättern bereitete Alkoholatur. Beide



Präparate enthielten ca. 80% des in den Blättern vorhanden gewesenen Digitalins. 100 g getrocknete Blätter lieferten ca. 450 g Tinktur, 100 g frische Blätter ca. 170 g Alkoholatur. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 282—87. 16/3.) DÜSTERBEHN.

### Analytische Chemie.

W. J. Dibdin, *Eine Modifikation des Keatesschen Kölbchens zur spezifischen Gewichtsbestimmung von Zement etc.* Das KEATESSCHE KÖLBCHEN zur Best. von D. von Zement etc. ändert Vf. mit Rücksicht auf die jetzt er-mögliche größere Feinheit des Zementpulvers in folgender Weise ab (Fig. 45). Zum Gebrauch füllt man den unteren, 75 ccm haltenden Teil mit Petroleum u. wägt das Ganze. Nun gibt man so viel Zement hinzu, bis das Petroleum die obere Marke des kleineren, 25 ccm fassenden Kölbchens erreicht, u. wägt wieder. Die Summe der Gewichte zeigt D. an. (The Analyst 33. 79—80. März.) DITTRICH.

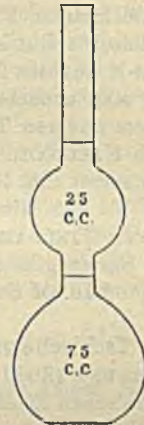


Fig. 45.

Léonce Fabre, *Die in der Industrie gebräuchliche Bestimmungsweise des Kohlendioxidgas in den Gasen, seine automatische Analyse und die Registrierung der Resultate.* Anschließend an seine früheren Veröffentlichungen (S. 886) beschreibt Vf. an der Hand von Skizzen den von SIMMANCE und ABADY konstruierten „CO<sub>2</sub>-Combustion Recorder“, einen in England viel gebrauchten, mit Registrier-vorrichtung des Zuges versehenen Kohlendioxidbestimmungs-apparat. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 79 bis 81. 8/3.) HEIDUSCHKA.

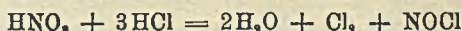
N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse.* II. Analyse der Silber-gruppe. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 209—34. — C. 1907. II. 1267 u. 1807.) DITTRICH.

Victor Lenher und A. W. Homberger, *Die gravimetrische Bestimmung des Tellurs.* Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur gravimetrischen Bestimmung des Tellurs beruhen auf der Fällung durch SO<sub>2</sub> oder durch Hydrazin. Vff. berichten über vergleichende Unterss. dieser Methoden und geben als die am meisten befriedigende die folgende, auf der gleichzeitigen Anwendung von SO<sub>2</sub> und Hydrazin beruhende Methode an.

Das Tellur muß sich entweder als Derivat des Dioxyds oder als Tellurat in einer Lsg. befinden, deren Säuregehalt ca. 10% HCl entspricht. Die Lsg. muß genügend konz. sein, weil sich der Nd. sonst in sehr fein verteilter Form ausscheidet und nicht genügend ausgewaschen werden kann. Die Lsg. erhitzt man zum Sieden, fügt 15 ccm gesättigter SO<sub>2</sub>-Lsg., dann 10 ccm 15%ig. Hydrazinhydrochloridlsg. u. wiederum 25 ccm gesättigter SO<sub>2</sub>-Lsg. hinzu. Bis sich der Nd. in leicht auswaschbarer Form abgeschieden hat, wird im Sieden erhalten, was nicht länger als 5 Minuten in Anspruch nehmen soll. Das gefällte Tellur wird nach dem Absetzen in einen gewogenen Goochtiigel übertragen, mit h. W. Cl-frei gewaschen, dann das W. durch A. verdrängt und der Tiegel samt Inhalt bei 105° getrocknet und gewogen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 387—91. März. Madison. Univ. of Wisconsin.) ALEXANDER.

W. D. Richardson, *Die Bestimmung von Gesamtstickstoff einschließlich der XII. 1.* 106

*Nitrate bei Gegenwart von Chloriden.* ASBOTH, JODLBAUER u. SCOVELL haben die KJELDAHLsche Methode so modifiziert, daß Salpeter-N gleichzeitig mit dem organ. N bestimmt werden kann. Bei Ggw. von Chloriden sind aber diese Modifikationen ebenso wie die O.A.C.-Methode (im wesentlichen die SCOVELLsche Methode) nicht anwendbar, weil die bei der Einw. von  $H_2SO_4$  auf die Nitrate und Chloride frei werdenden SS. schneller entsprechend der Rk.:



aufeinander einwirken, als die Reduktion der  $HNO_3$  zu  $NH_3$  erfolgt. Pökelsgg. enthalten gewöhnlich Kochsalz, Salpeter und Zucker und die nach dem Gebrauch zurückbleibenden Fl. außerdem noch Fleischbasen und verschiedene Eiweißstoffe. Pökelfleisch selbst enthält gleichfalls alle diese Verbb. In solchen Prodd. kann der Gesamt-N auf die folgende Weise bestimmt werden: In einem Teil der Probe bestimmt man zunächst den Salpeter-N nach der SCHLOESSING-WAGNERSchen Methode. In einem anderen Teil der Probe wird der Gesamt-N mit Ausschluß des Salpeter-N nach KJELDAHL in der Weise bestimmt, daß man die Substanz in Kjeldahlkolben zuerst mit 10 cem mehr oder weniger gesättigter  $FeCl_3$ -Lsg. u. verd.  $H_2SO_4$  kocht, bis die Nitrate zers. sind. Dann bestimmt man den zurückbleibenden N nach der KJELDAHLschen oder KJELDAHL-GUNNINGSchen Methode. Die Summe beider Bestst. gibt den Gesamt-N. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 421—22. März. Chicago. Lab. of SWIFT & Co.) ALEXANDER.

N. Tschischewski, *Stickstoff im Eisen.* Vf. teilt verschiedene durch die Arbeiten von BRAUNE (Stahl u. Eisen 26. 1357 u. 1431; C. 1907. I. 593) angeregte N-Bestst. in technischen Eisensorten mit. Es empfiehlt sich bei der colorimetrischen Prüfung nach NESSLER, der Länge nach durch die Zylinder zu sehen und gleiche Flüssigkeitshöhen zu vergleichen. Das destillierte W. ist zuvor über  $H_2SO_4$  zu destillieren und der  $NH_3$ -Gehalt der KOH, bezw. HCl in Anrechnung zu bringen. Das titrimetrische Verf. (Titration der zum Auffangen des abdestillierten  $NH_3$  dienenden  $\frac{1}{100}$ -n.  $H_2SO_4$  mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $Na_2S_2O_8$  nach Zusatz von  $KJO_3$ -KJ-Lsg.) gibt vielfach etwas größere Werte. Roheisendestillate weichen in ihrer Gelbfärbung und Durchsichtigkeit derart ab, daß sie colorimetrisch nicht mit  $NH_4Cl$ -Lsgg. verglichen werden können. Beim Lösen des Fe bilden sich wahrscheinlich auch Amine. Methylamin gibt mit NESSLERS Reagens eine scharfe, durchsichtige, bedeutend gelbere Färbung. Mit der Anhäufung von organischen Gruppen wird diese schwächer; Trimethylamin gibt keine Färbung mehr. (Stahl u. Eisen 28. 397—99. 18/3. Kiew. Polytechnikum.) GROSCHUFF.

Sherman Leavitt u. J. A. Le Clerc, *Verlust von Phosphorsäure beim Veraschen von Cerealien.* Nach Verss. der Vf. ist beim Veraschen von Cerealien die Höhe der Temperatur, solange sie unterhalb der Schmelztemperatur bleibt, von nebensächlicher Bedeutung, wenn nur der Aschengehalt bestimmt werden soll. Sobald aber der Gehalt der Asche an Phosphorsäure ermittelt werden soll, muß mit der größten Vorsicht die Temperatur sehr niedrig erhalten werden, damit sie nicht den Verflüchtigungspunkt des gebundenen P erreicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 391—94. März. U. S. Dep. of Agr. Lab. of Vegetable Physiological Chem.) ALEXANDER.

L. Mannich und H. Prieß, *Über den Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln.* Beschreibung eines App. u. seiner Handhabung zum Nachweise kleinster Mengen (0,1 mg) Borsäure (vgl. BECKMANN Ztschr. f. physik. Ch. 57. 641; C. 1907. I. 782 und Ztschr. f. angew. Ch. 20. 561; C. 1907. I. 1233). (Chem.-Ztg. 32. 314 bis 315. 25/3. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

J. E. Thomsen, *Bestimmung von Natrium und Kalium in Silicaten*. In Tonen und Silicaten, die durch  $H_2SO_4$  und HF zers. werden können, kann man Natrium und Kalium auf die folgende Weise schnell und befriedigend bestimmen.

1 g der Probe zers. man mit  $H_2SO_4$  und HF und verdrängt die überschüssige  $H_2SO_4$  in einem h. Luftbade. Den Rückstand löst man in W. und versetzt die sd. Fl. bis zu alkal. Rk. mit gepulvertem  $Ba(OH)_2$ . Die Lsg. wird dekantiert u. filtriert, der Rückstand nochmals mit W. ausgekocht und vollkommen ausgewaschen. In das Filtrat leitet man  $CO_2$  im Überschuß ein, dampft die Lsg. auf 50 ccm ein, fügt 25 ccm 96%ig. A. hinzu, filtriert und wäscht den Rückstand mit 50%ig. A. aus. Dann fügt man zu dem Filtrate ein gemessenes Quantum  $\frac{1}{10}$ -n. HCl im Überschuß hinzu und vertreibt die  $CO_2$  durch Kochen der Lsg., wobei Lackmus als Indicator verwendet wird. Wenn nötig, setzt man noch mehr S. hinzu, damit die saure Rk. nach dem Kochen bestehen bleibt. Mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wird dann zurücktitriert. Nun verdampft man in Platin zur Trockne, trocknet zuerst bei  $110^\circ$ , dann bei sehr schwacher Rotglut und wägt.

Die Menge jedes der beiden Metalle kann auf die folgende Weise berechnet werden. Wenn  $a =$  der Anzahl der angewandten ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl weniger der beim Zurücktitrieren verbrauchten Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH,  $b = a \times 0,00585 =$  dem der Summe von NaCl + KCl äquivalenten Gewicht NaCl,  $c =$  dem Gewicht der gebildeten Menge NaCl + KCl weniger der der angewandten Menge NaOH entsprechenden Menge NaCl,  $x =$  dem Gewicht von Na,  $y =$  dem Gewicht von K ist, so ist  $b = \frac{58,5}{23,05}x + \frac{58,5}{39,15}y$ ,  $c = \frac{58,5}{23,05}x + \frac{74,6}{39,15}y$ ,  $y = 2,432(c-b)$ ,

$$x = \frac{23,05}{58,5} \left( c - \frac{74,6}{39,15}y \right) = 0,3937c - 0,75y. \quad (\text{Journ. Americ. Chem. Soc. } 30.$$

420—21. März. Jersey City, N. J. Lab. of JOSEPH DIXON CRUCIBLE CO.)  
ALEXANDER.

Willy Gottschalk, *Über die Verwendung des Ammoniumpersulfats zu Mangantrennungen in saurer Lösung*. Im Gegensatz zu VON KNORRE (Chem.-Ztg. 27. 53; C. 1903. I. 537; Ztschr. f. anal. Ch. 43. 1; 44. 88; C. 1904. I. 542; 1905. I. 1050) sucht Vf. auf Grund von 2 Analysen nachzuweisen, daß die von DITTRICH u. HASSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3266; 36. 284. 1423; C. 1902. II. 1274; 1903. I. 537. 1375 u. Ztschr. f. anal. Ch. 43. 382; C. 1904. II. 849) angegebenen Metalltrennungen wenigstens bei Mangan und Kupfer wirklich quantitativ erfolgen, wenn man die Lsg. des Salzgemisches ganz langsam auf dem Wasserbade erwärmt und viele (20) Stunden auf  $60-70^\circ$  hält. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 237—40. April. [Januar.] Heidelberg.)  
DITTRICH.

Julius Donau, *Über den Nachweis von Gold, Silber und den Platinmetallen durch die Phosphorsalzperle*. Mit Goldchloridchlorwasserstoff getränkter und zum Glühen erhitzter Asbest nimmt eine sehr hitzebeständige Purpurfarbe an (*Nachweis von Gold*). — In der Phosphorsalzperle können gewisse Metalle ebenso wie in der Boraxperle (cf. Monatshefte f. Chemie 25. 545 u. 913; C. 1904. II. 918 u. 1256) aus ihren Verb. reduziert werden unter vorübergehender B. (gefärbter) kolloidaler Legg. *Gold* (nachweisbar  $0,03 \mu\text{g}$ ): je nach der Dauer des Erhitzens wird die Perle zunächst rubinrot, dann violett, blau, grünlich, zuletzt farblos (das Metall schwimmt dann als Häutchen in der Perle). Große Mengen Alkalisalze ändern die Rotfärbung in Violett. Bei Ggw. von Fe tritt die Rotfärbung nur beim Erkalten auf. Bei Ggw. von freier  $H_2SO_4$ , freien Halogenen bleibt die Au-Rk. aus. Freie HCl, Kieselsäure, Wasserglas verhindern sie nicht. Ein Gehalt von mehr als 5% Pt verdeckt die Au-Färbung. — *Silber* ( $0,2 \mu\text{g}$ ) färbt die Phosphorsalzperle beim

Erkalten gelb; bevor die Perle die Fähigkeit, sich gelb zu färben, verliert, zeigt sie im auffallenden Licht Opalescenz. Fremde Stoffe wirken wie bei Au. Eine ammoniakal. AgCl-Lsg. eignet sich ebenfalls für diese Rk. — *Platin* (0,08  $\mu$ g) färbt rehbraun; bei größerer Menge Opalescenz bis Trübung. Fremde Stoffe wirken wie bei Au. Ist Au 15 mal mehr als Pt vorhanden, erscheint die Perle braunrot bis violettrot; da der kolloide Zustand des Au schneller als der des Pt vergeht, kann Pt bei längerem Erhitzen gewöhnlich noch nachgewiesen werden. — Von den übrigen *Platinmetallen* geben *Palladium* und *Ruthenium* schwarze, die anderen eine ähnliche Färbung wie Pt. — *Kobalt* und *Chrom* geben erst bei 0,2, bzw. 0,3  $\mu$ g in einer kleinen Borax- oder Phosphorsalzperle deutliche Färbungen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 273—75. März. Graz. Lab. f. allgem. Chemie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Richaud u. Bidot, *Über eine einfache Reaktion, welche ermöglicht, die Präparate aus den Blättern von den ähnlichen Präparaten der Wurzeln, Blüten und Samen zu unterscheiden.* Man bringt in ein Reagenzrohr 5—6 Tropfen der betreffenden Tinktur oder eine Spur des Extraktes, verd. mit W., bis die Fl. nahezu farblos ist und versetzt dieselbe mit einigen Tropfen Ammoniak. Wenn ein Blätterpräparat vorliegt, bildet sich an der Oberfläche der Fl. sofort ein grünlichgelber Ring, welche Färbung sich beim Umkehren des Reagenzrohres der ganzen Fl. mitteilt. Die Intensität der Färbung schwankt bei den verschiedenen Präparaten, die Rk. ist aber stets deutlich wahrnehmbar. Das  $\text{NH}_3$  kann durch Alkali- und Erdalkalilauge, sowie durch  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. ersetzt werden. Präparate aus Wurzeln und Samen geben diese Farbenrk. nicht, mit Ausnahme derjenigen aus der Polygalawurzel. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 278—80. 16/3.) DÜSTERBEHN.

Egidio Pollacci, *Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure mittels Mercurochlorid.* (Vgl. Études originales, Bocca Frères, éditeurs, Mailand; C. 1904. I. 1070; Ann. Chim. analyt. appl. 9. 162; C. 1904. II. 478.) Um die HCNS im Speichel nachzuweisen, versetzt man 12—15 ccm davon mit 40—42 ccm absol. A., erwärmt gelinde, filtriert, dampft auf dem Wasserbade auf ca. die Hälfte des angewandten Speichels ein, filtriert wieder und verfäht nun nach des Vfs. früher angegebener Methode. — Die Reduktion des  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  zu Hg gestattet ohne weiteres, die Anwesenheit von HCNS anzunehmen, weil sie unter den reduzierenden Stoffen unseres Organismus die einzige ist, die direkt in der Kälte  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  reduziert, selbst Formaldehyd, Harnsäure, Hippursäure, Glykose und Pigmente reduzieren es nicht.

Diese Methode kann auch bei festen animalischen Materien angewendet werden, auch kann sie dazu dienen, festzustellen, wieviel ungefähr HCNS in der zu untersuchenden Substanz sich befindet, indem man die Rk. mit Geweben ausführt, auf denen  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  fein verstäubt ist. Je nachdem sich diese mehr oder minder tief grau färben, läßt sich ein ungefährer Schluß auf die Menge der vorhandenen HCNS ziehen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 94—96. Februar. Pavia. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Francis Watts und H. A. Tempny, *Die Beständigkeit der Fehlingschen Lösung und das volumetrische Verfahren zur Bestimmung reduzierender Zucker damit.* Vff. stellen FEHLINGSche Lsg. mit der Abänderung von VIOLETTE her, nach welcher eine größere Menge Alkali verwendet wird, und haben festgestellt, daß sich die fertig gemischte Lsg. ohne Änderung ihres Titers monatelang aufbewahren läßt, wenn sie dabei vor den Einflüssen von Licht und Luft geschützt ist. Die Haupteinwände gegen die volumetrische Best. sind: 1. die Unsicherheit in der Erkennung des Endpunktes der Rk., 2. die beständige Änderung des Volumens der

Lsg. während der Ausführung eines Vers. und 3. die Unsicherheit der Korrektur hinsichtlich der reduzierenden Wrkg. etwa vorhandener Saccharose. Zu 1. bemerken Vff., daß sie zum Tüpfeln Filtrierpapier von SCHLEICHER u. SCHÜLL verwenden, derart, daß sie auf zwei, aufeinander liegende Bogen leicht aufsaugenden Papiers (Nr. 597) einen dritten, gehärteten Bogen (Nr. 975) legen; diese 3fache Lage Filtrierpapier wird dann in Quadrate von etwa 1 cm Seitenlänge zerschnitten. Beim Tüpfeln halten die beiden oberen Papierschichten alles  $\text{Cu}_2\text{O}$  zurück; auf der untersten Schicht wird nach der Entfernung der beiden oberen Schichten mittels eines Tropfens einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Kaliumferrocyanid auf noch vorhandenes Cu geprüft. Auf diese Weise ist der Endpunkt der Titration zumeist sicher zu bestimmen. Zu 2. bemerken Vff., daß, da der Zuckergehalt der zu prüfenden Lsg. nur innerhalb enger Grenzen schwanken darf (0,3–0,8 g Zucker in 100 cm) auch die bei verschiedenen Best. eintretende Verdünnung nicht sehr verschieden sein kann, und der hierdurch bedingte Fehler somit annähernd konstant ist; außerdem wird auch die Titerstellung der FEHLINGSchen Lsg. unter genau den gleichen Bedingungen vorgenommen, wie jeder damit ausgeführte Vers. 3. Die reduzierende Wrkg. der Saccharose kann nach WATT (Internat. Zuckerjournal 8. 502) bei der volumetrischen Zuckerbest., wenn von direkt reduzierendem Zucker weniger als 1% vorhanden ist, Fehler bis zu 150% des Wertes verursachen. Vff. haben durch geeignete Verss. die Größe dieser Wrkg. festgestellt u. gefunden, daß 1 g Saccharose in 100 cm W. eine reduzierende Wrkg. ausübt, die gleich ist im Durchschnitt 0,0033 g Invertzucker in 100 cm W. Vff. ziehen es vor, die volumetrische Zuckerbest. nicht in mittels Bleiessig geklärten Zuckerlagg. (S. 1094), sondern in den ursprünglichen Lsgg. vorzunehmen, da durch einen Überschuß an Bleiessig erhebliche Fehler verursacht werden können. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 191–93. 16/3. [6/1\*.]

RÜHLE.

H. Schaumann, *Zur Zuckerbestimmung nach Allihn oder Meissl.* Anstatt das gefällte Kupferoxydul in das Asbeströhrchen einzugießen, saugt Vf. mittels einer besonderen Vorrichtung, welche aus der Fig. 46 ersichtlich ist, dasselbe in das Rohr direkt aus der Schale, in welcher die Fällung stattgefunden hatte. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 235–37. April. Hamburg. Inst. für Schiffs- u. Tropenkrankheiten. Direktor: Prof. Dr. B. NOCHT) DITTRICH.

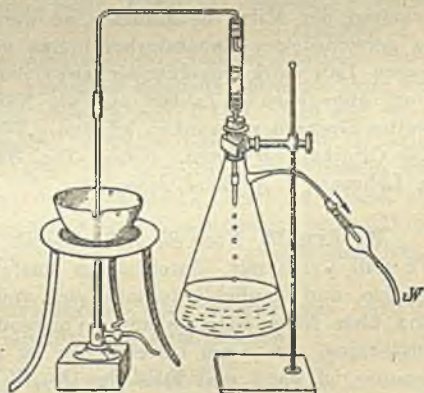


Fig. 46.

Richard Hammerschmidt, *Ein neues Verfahren der Fettbestimmung im Rahm.* Das Abmessen des Rahms geschieht in kleinen, zylindrischen, geschlossenen Gefäßen (Pyknometern), die unten einen Stiel haben, mit dem sie am Pfropfen des Butyrometers befestigt werden, und oben in zwei kleine, glatt

abgeschnittene u. verschmolzene Röhrchen auslaufen. Der Inhalt der Gefäße ist so bemessen, daß sie, vollkommen gefüllt, genau 5 ccm fassen. Im übrigen ist das Verf. dem KÖHLERSchen Verf. (Milch-Ztg. 36. 76; C. 1907. I. 1156) angepaßt. Der Rahm ist vor dem Abmessen durch Erwärmen auf 35–40° luftfrei zu machen und wieder auf 15° abzukühlen; man läßt ihn dann mittels einer Pipette langsam durch eins der Röhrchen in das Abmeßgefäß laufen, u. zwar so lange, bis aus dem andern Röhrchen reichlich Rahm ausgetreten ist. Nach dem Mischen und Zentrifugieren muß man

genau bei 65° ablesen, da Unterschiede von 5° nach oben u. unten bereits Unterschiede im Fettgehalte von  $\pm 0,2\%$  ergeben. Bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen wird mit der Gewichtsanalyse gute Übereinstimmung erzielt. Soll das Entlüften des Rahms in den Pyknometern stattfinden, so muß man sich solcher mit etwas größeren Röhrchen bedienen, die mit Marken versehen sind, die den Inhalt des Pyknometers bis zur Marke erkennen lassen.

Soll das Abmessen des Rahms mit der Wägung verbunden werden, so dient zur Berechnung der D. von Rahm von 10%, aufwärts die Formel  $s = 1,030 - \frac{F}{1000}$ , worin  $F$  die Gewichts-% Fett bedeutet. Ist die in dem Pyknometer enthaltene Menge Rahm auch durch Wägung bestimmt worden, so hat man eine Kontrolle für den im Butyrometer abgelesenen Wert, eine Möglichkeit, die namentlich dann zweckmäßig ist, wenn der Rahm aus irgendwelchen Gründen nicht entlüftet werden kann. Vf. zeigt an mehreren Beispielen die praktische Anwendbarkeit des Verf., sowie dessen Ausdehnung auf die Butterunters. (Milch-Ztg. 37. 109—10. 7/3. 123—24. 14/3. Berlin. Lab. von PAUL FUNKE & Co., G. m. b. H.) RÜHLE.

A. Burr und F. M. Berberich, *Untersuchung käuflicher Labpräparate*. Die Unters. käuflicher Labpräparate hat sich bis jetzt zumeist nur auf die Feststellung ihres Wirkungswertes beschränkt. Um auch ihre Zus. näher, als nach wenigen bisher vorliegenden Unterss. möglich ist, kennen zu lernen, haben Vf. 5 Labflüssigkeiten und 19 Labpulver untersucht. Letztere lösten sich fast völlig in destilliertem W. auf. Die Rk. sämtlicher Präparate war sauer; die Trockenmasse bestand zumeist aus Mineralstoffen, unter denen NaCl weitaus überwog. Die organische M. enthielt viel N-haltige Stoffe, doch war zwischen diesen und dem Wirkungswerte der Präparate eine Beziehung nicht zu erkennen. Zur Best. des Wirkungswertes wurde frische Mischmilch von mehreren großen Herden benutzt, sodaß die Ursachen, die, wie Jahreszeit, Fütterung, Lactation u. a., die Eigenschaften der Milch beeinflussen, so weit als möglich ausgeschaltet waren. Da die in verschiedenen Laboratorien hierzu verwendeten Milcharten in ihrem Verhalten gegen Lab stark voneinander abweichen können, so sind die für den Wirkungswert angegebenen Zahlen nur als Näherungswerte zu betrachten, die innerhalb weiter Grenzen schwanken können. Wegen der Einzelheiten der Unterss. sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. 32. 313—14. 25/3. Kiel. Lab. der Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

W. Arnold, *Über die Abhängigkeit der Polenskeschen Zahl von der Arbeitsweise*. Vf. teilt Verss. mit, durch deren Ausfall KÜHNs Beobachtungen (S. 558) bestätigt werden, und empfiehlt deshalb, sich von Drahtnetzen ganz unabhängig zu machen und über freier Flamme unter Verwendung eines Asbesttellers mit einem Kreisabschnitte von 6 cm Durchmesser zu destillieren; bei völlig geöffnetem Bunsenbrenner ist dann eine Dest. in 16—18 Minuten ausgeführt. Wird nach dem vom Vf. ausgearbeiteten kombinierten Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 147; C. 1907. II. 1099) unter Verwendung eines Asbesttellers gearbeitet, so ergeben sich für REICHERT-MEISLSche, POLENSKESche Zahl und VZ., auch bei Verwendung sehr kleiner Fettmengen, bei Kontrollbest. gut übereinstimmende Werte, und auch die Best. sehr kleiner REICHERT-MEISLScher und POLENSKEScher Zahlen, wie sie z. B. Rinds- und Schweinefett besitzen, ist mit großer Gleichmäßigkeit möglich. Demnach dürfte die von KÜHN (l. c.) geforderte „unverrückbare analytische Grundlage“ durch das angegebene Verf. gewährleistet und die von LÜHRIG u. HEPNEB (Pharm. Zentralhalle 48. 1067) geäußerten Befürchtungen, wonach das Operieren mit kleinen POLENSKESchen Zahlen wegen der Versuchsfehler

bedenklich sei, gegenstandslos geworden sein. Die unvermeidlichen Versuchsfehler sollten nur prozentual angegeben werden u. nach den Erfahrungen des Vfs. höchstens betragen: 10% bei POLENSKESchen Zahlen unter 2, 8% bei Zahlen zwischen 2 u. 5, 5% bei Zahlen zwischen 5 und 10 und 4% bei Zahlen über 10.

Mit LÜHRIG u. HEPNER (l. c.) ist Vf. der Ansicht, daß der POLENSKESchen Zahl für die Butterunters. eine ausschlaggebende Bedeutung ohne weiteres nicht zuerkannt werden kann; hierüber wird erst je nach der Bedeutung, die eine brauchbare Caprylsäurezahl haben wird, die Entscheidung fallen. Dagegen wird die POLENSKESche Zahl für die Speisefettunters. im allgemeinen unentbehrlich werden, da sie infolge ihrer großen Konstanz bei gewissen Tierfetten (z. B. Rinds- und Schweinefett) auch quantitative Bedeutung besitzt und hierbei in Verb. mit der REICHERT-MESSLERschen Zahl und der VZ., gegebenenfalls mittels des Alkoholanreicherungsverfahrens (l. c.) des Vfs. noch sehr kleine Mengen Cocosfett nachzuweisen gestattet. (Pharm. Zentralhalle 49. 237—41. 26/3. [18/2.] München. Lab. d. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

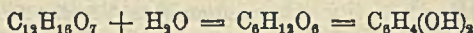
Dioscoride Vitali, *Über den nahrungsmittelchemischen Nachweis des Abrastols*. Vf. gibt eine Inhaltsangabe seiner Denkschrift (vorgelegt d. Akad. d. Wissensch. in Bologna), die von der Verwendung des Abrastols als Weinkonservierungs- und Klärungsmittel und dessen *Nachweis im Wein* handelt.

Zum Schluß führt er folgende Bestimmungsmethode näher aus: 25 ccm Wein werden mit KOH alkal. gemacht und bis zur Extraktkonsistenz eingedampft; geht dabei die grünblaue Farbe in Rot über, so werden weitere Mengen Alkali hinzugefügt. Der Rückstand wird mehrmals mit absol. A. behandelt, diese Auszüge filtriert u. verdampft. Die wss. Lsg. dieses Rückstandes wird mit neutralem Bleiacetat versetzt, filtriert, das überschüssige Pb durch H<sub>2</sub>S entfernt und dann zur Trockne verdampft. Der so erhaltene Rückstand wird auf Abrastol in bekannter Weise geprüft. In einem Wein, der 1%<sub>00</sub> enthielt, ließ sich nach dieser Methode Abrastol noch deutlich nachweisen. (Giorn. Farm. Chim. 57. 58—59. Februar.)

HEIDUSCHKA.

Maschré, *Über einen die Reaktionen der acetolöslichen Albumine zeigenden Harn*. Der fragliche, die Rkk. der acetolöslichen Albumine zeigende Harn stammte von einem an Anurie leidenden 7jährigen Kinde, welches seit 20 Monaten nur durch Milch ernährt worden war. Dieser Harn enthielt dennoch nur Serin und Globulin, und lediglich seine NaCl-Armut hatte die Ggw. von acetolöslichem Albumin vortäuscht. Dieser Fall weist wiederum auf die Notwendigkeit hin, die Best. und den Nachweis des Harnweißes stets in normaler NaCl-Konzentration auszuführen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 280—82. 16/3.) DÜSTERBEHN.

P. Lemaire, *Arbutin und seine Unterscheidung von Hydrochinon*. Arbutin zerfällt durch Fermente und verd. SS. in Glykose und Hydrochinon:



und reduziert dann erst FEHLINGSche Lsg., während dies Hydrochinon sofort tut. Außerdem unterscheiden sich beide noch durch folgende Rkk., welche in 1%<sub>00</sub>ig. wss. Lsg. ausgeführt werden: 1. Arbutin gibt erst beim Erwärmen mit ammoniakal. Silbernitratlsg. einen Silberspiegel, Hydrochinon schon in der Kälte. 2. Setzt man einige Tropfen Arbutinlsg. zu 2—3 ccm Natriumhypobromid (5 ccm Br zu einer Lsg. von 50 ccm Natronlauge in 100 ccm W.) und erwärmt, so erhält man bald einen Nd.; mit Hydrochinon erhält man in der Kälte eine rasch verschwindende Blaufärbung unter rascher B. eines Nd. 3. HNO<sub>3</sub> färbt ein gleiches Volumen Arbutinlsg. orange-gelb. 4. Setzt man zu einem warmen Gemisch gleicher Teile

Arbutinlsg. und Schwefelsäure 1—2 Tropfen Bichromatlsg. 1:10, so erhält man eine schöne Grünfärbung, mit Hydrochinon eine braunschwarze Färbung. 5. Ein Tropfen  $\text{FeCl}_3$ , zu 2—3 ccm Arbutinlsg. gesetzt, gibt eine blaugraue, mit Hydrochinon eine gelbbraune Färbung, im letzteren Falle unter B. eines krystallinischen Nd. 6. Einige Tropfen Arbutinlsg. färben 5 ccm Formolschwefelsäure (1 ccm 40%ig. Formol u. 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) braunschwarz. 7. Mercurinitrat gibt mit Arbutinlsg. in der Wärme Rotfärbung unter B. eines Nd. 8. Gleiche Volumina Mercurisulfatleg. (5 g  $\text{HgO}$ , 20 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 100 ccm W.) und Arbutinlsg. geben beim Kochen erst eine leichte Gelbfärbung, mit Hydrochinon eine gelbbraune Färbung, beim Erkalten in beiden Fällen einen Nd. 9. Eine schwach alkal. gemachte Arbutinlsg. gibt beim Erwärmen mit Chlf. eine Gelbfärbung. 10. Gleiche Volumina Arbutinlsg. u. Seifensiederlauge geben in der Kälte sogleich keine Färbung, Hydrochinon wird gelbbraun. 11. Kocht man eine alkal. gemachte Arbutinlsg. längere Zeit nach Zusatz von 10%ig., neutralem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , so erhält man eine gelbrote Färbung. 12. Fügt man zu alkal. Arbutinlsg. ein wenig Alkalipersulfat (1:10), so färbt sich das Gemisch in der Kälte leicht gelblich, während es mit Hydrochinon eine rotbraune Färbung annimmt. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 105—7. 15/3.)

DITTRICH.

H. Wislicenus, *Über die faserähnliche, gewachsene Tonerde (Fasertonerde) und ihre Oberflächenwirkung (Adsorption)*. (Vortrag auf der Naturforscherversammlung, Dresden 1907.) Vf. gibt eine eingehende Beschreibung der Struktur der Faser- (oder Fibröid-) Tonerde an Hand von Photographien. Nach mkr. Unters. von L. Jost zeigen die einzelnen Körnchen, aus denen die Faser sich zusammensetzt, nicht nur oberflächliche Ähnlichkeit, sondern auch völlige optische Übereinstimmung mit den Stärkekörnern. Die Fasertonerde ist doppelbrechend infolge lamellarer Struktur (anisotrope Anordnung isotroper Teilchen); die Doppelbrechung verschwindet in W. oder Xylol und kehrt nach Verdunsten der Fl. wieder. Beim Ausglühen gehen diese Eigenschaften nicht verloren. Massig gewachsene Tonerde bewegt sich beim Erhitzen wie eine sd. Fl., verstäubt dann und „kratert“, bis die Wasserabspaltung beendet.

Nach Wilhelm Wislicenus entstehen die *Aluminiumverbb. von Acetylaceton* und anderen  $\beta$ -Diketonen mit gewachsenem Aluminiumhydroxyd leichter und rascher als mit gefälltem.

Mit Schröder, Muth und Kleinstück untersuchte Vf. die Adsorptionswrkgg. der gewachsenen Tonerde und ihre Anwendungen (cf. WISLICENUS und MUTH, Collegium 1907. 157; C. 1907. II. 101; ferner Register von 1904. II. ab). Ähnlich wie für die vom Vf. ausgearbeitete Gerbstoffbestimmung kann die Fasertonerde ganz

allgemein zur *Unters. technischer Prodd. auf absorbierbare Stoffe (Kolloide)* angewendet werden. Um die Beachtung der für die Adsorption notwendigen Vorschriften zu erleichtern, bat Vf. einen besonderen „Apparat für Adsorptionsanalyse“ (s. Fig. 47) konstruiert, der von den „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf“ in Berlin N

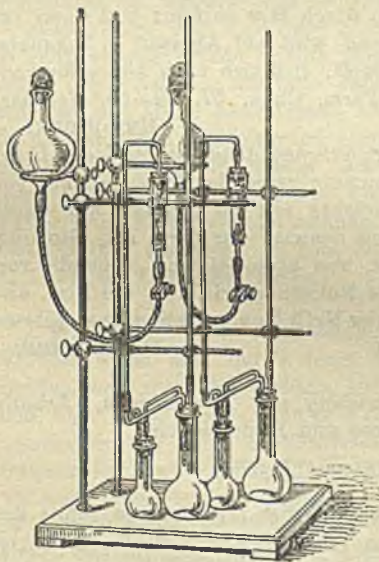


Fig. 47.



angefertigt wird. Die klar filtrierte Extraktflg. wird durch das passende Adsorbens (Fasertonerde, Holzkohle etc.), das sich in einem oben erweiterten Röhrchen von bestimmter Form und Größe befindet, langsam mit regulierbarer Geschwindigkeit hindurchgehebert (oder gedrückt). Der App. zieht einen beliebig einstellbaren Vorlauf automatisch ab und schickt das zur Analyse brauchbare (entfärbte oder entgerbte) Hauptfiltrat in ein Meßkölbchen. Bei einem nach Bedarf eingestellten Quantum schließt der App. automatisch den Durchgang der Fl. und somit die Adsorption ab, sobald die eingestellte Marke erreicht ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. Supplementheft 2. 11—20. März. Tharandt.) GROSCHUFF.

Henry C. Frey, *Schnelle Bestimmung von Petroleumnaphtha in Terpentinöl*. Genau 10 ccm der verdächtigen Probe bringt man in ein in  $\frac{1}{10}$  ccm geteiltes 50 ccm-Rohr, fügt 30 ccm Anilin hinzu u. schüttelt kräftig. Ist Petroleumnaphtha zugegen, so scheidet sich dieses an der Oberfläche der Fl. aus, und der Prozentgehalt kann direkt abgelesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 420. März. Bridsburg, Philadelphia, PA.) ALEXANDER.

Ferdinand Schulz, *Eine neue Reaktion der Mineralöle*. Eine Auflösung von käuflicher Pikrinsäure in Bzl. bewirkt eine rote Färbung von Mineralölen im Gegensatz zu reinen pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten. Das raffinierte Petroleum wird kirschrot, Vaselineöle und Schmieröle mehr oder weniger dunkel blutrot gefärbt; auch das Harzöl zeigt diese Rk., die wohl allgemein den höheren hydroaromatischen KW-stoffen oder deren Sauerstoffverb. eigen ist und durch eine geringe Beimischung der käuflichen Pikrinsäure hervorgebracht wird. Mit Hilfe dieser Rk. ließ sich leicht der Zusatz von 1% Vaselineöl zu Rüböl, ebenso auch ein Zusatz von Mineralöl, bezw. Harzöl im Leinölfirnis etc. nachweisen. (Chem.-Ztg. 32. 345. 1/4. Kolin.) BUSCH.

H. Blau, *Zur Eisenbestimmung in Extract. und Tinct. malat. ferri nach Pharm. Austr. VIII*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen FERNAUS (S. 1336). Er ist der Ansicht, daß die Fehler, welche sich in den genannten Prüfungsvorschriften der Pharm. Austr. VIII und auch in dem neuen Schweizer Arzneibuch finden sollen, nach theoretischen Erwägungen und nach allen praktischen Erfahrungen über die in Betracht kommenden Reaktionsvorgänge nicht bestehen können. Den Zusatz von  $\text{HNO}_3$  hält Vf. durchaus nicht für überflüssig; vor allem gewährleistet er die vollständige Oxydation des Fe, er macht ein längeres Glühen unnötig und erleichtert dadurch das Lösen des Fe; jedenfalls kürzt er die Arbeitsdauer wesentlich ab. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 46. 134—36. 7/3.) HEIDUSCHKA.

Hermann C. T. Gardner, *Bemerkung über eine direkte Untersuchungsmethode des Liquor picis carbonis*. Folgendes Verf. gibt Vf. an: Ein Gemisch von 50 ccm Liq. picis carbonis Brit. Ph. mit 5 ccm A. und 40 ccm W. wird der Dest. unterworfen. Die zuerst übergehenden 65 ccm werden mit 30 ccm alkoh. Pikrinsäurelg. (1:15) versetzt, nach 12-stdg. Stehen der A. auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand bei 40—50° getrocknet, bis die Gewichtsabnahme nur noch 0,002 g beträgt. Als kleinste Menge des Rückstandes nimmt der Vf. 2,30 g, als größte 2,40 g an. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 348—49. 14/3.) HEIDUSCHKA.

## Technische Chemie.

Gilbert John Fowler, Sam Evans und Arthur Chadwick Oddie, *Einige Anwendungen der Klärprobe auf Sielwässer und Abwässer*. Die Fällung der in

Siel- und Abwässern vorhandenen Schwebstoffe oder in kolloidalem Zustande befindlichen Substanzen mittels basischen Eisenacetats ist zuerst von RUBNER (Arch. f. Hyg. 46. 1; C. 1903. I. 480) empfohlen und von FOWLER und ARDERN (Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 483; C. 1905. II. 361) als „Klärprobe“ erwähnt worden. Das Verf. hat sich als ebenso lehrreich wie das Dialysierverf. erwiesen, gibt aber, da es viel weniger Zeit als dieses erfordert, wahrscheinlich weniger zu Fehlern Veranlassung. Zur *Ausführung der Klärprobe* werden zu 200 ccm des zu prüfenden W. 2 ccm einer 5%ig. Lsg. von Natriumacetat und 2 ccm einer 10%ig. Lsg. von Ammoniumeisenalaun gefügt, umgeschüttelt, eben zum Kochen erhitzt u. während 2 Minuten dabei erhalten. Nach schnellem Abkühlen wird filtriert, möglichst ohne den Nd. auf das Filter zu bringen. Hierdurch wird nur so viel W. verdampft, als dem Volumen der zugesetzten Fil. entspricht, so daß sich die Konzentration der Probe nicht ändert. Durch Vergleich der Unterss. des ursprünglichen und des geklärten W. sind die den gefällten Kolloiden und den in Lsg. gebliebenen Kristalloiden entsprechenden Werte für den O-Verbrauch und für den Albuminoid-N zu berechnen. Die Vf. haben das Verf. durch zahlreiche Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, geprüft, wobei es sich als sehr praktisch und geeignet erwiesen hat, wertvolle Aufschlüsse über den Betrieb und die Vorgänge in biologischen Kläranlagen zu gewinnen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 205—13. 16/3. [7/2.\*]) RÜHLE.

Giuseppe Oddo, *Verwendung der sizilianischen Schwefelerze zur Schwefelsäurefabrikation*. I. Verhalten der Schwefelerze in den Röstöfen. Vf. hat im August v. J. dem italienischen Minister für Ackerbau, Gewerbe und Handel den Vorschlag gemacht, die Schwefelerze als solche direkt als Rohstoff für die Schwefelsäurefabrikation in den Handel zu bringen und ihnen so ein neues großes Absatzfeld zu sichern. Verss. im Großen in 2 Schwefelsäurefabriken, von denen die eine mit Malétraöfen und Bleikammern, die andere mit Herreshofföfen und nach dem Kontaktverf. arbeitet, ergaben pro Tonne Schwefelerz (31,75% S)  $1\frac{1}{8}$  Tonne Kammersäure, also fast die theoretische Ausbeute (etwa  $1\frac{1}{2}$  Tonne). Bei einigen geringen Abänderungen der ursprünglich für Schwefelkies eingerichteten Öfen gelang es, den S völlig zu verbrennen (im Rückstand verblieben nur 0,03%), und es wurden in den Kammern mit Malétraöfen nur 1,75, in den Herreshofföfen nur 0,75% als Schwefelcalcium oder Calciumsulfat verloren. Die Verarbeitung der Schwefelerze bietet gegenüber der von Schwefelkies, ja selbst von Schwefel verschiedene Vorteile. Das sizilianische Erz enthält mehr Schwefel, als bisher angenommen wurde; so fanden sich unter 31 der wichtigsten Erzvorkommen 21 mit Erz von mehr als 30% S (von 50 bis herab zu 30%) und nur eins mit einem Erz von unter 20% S. Die armen Schwefelerze würden in Sizilien selbst noch lohnend verarbeitet werden, während die reicheren überallhin transportiert werden und selbst mit den amerikanischen in Konkurrenz treten könnten. — II. Öfen mit Hand- oder mechanischem Betrieb. In diesem zweiten Abschnitt der Arbeit beschreibt Vf. die verschiedenen Abänderungen, die er auf Grund seiner Erfahrungen an den Mehretagenöfen nach MALÉTRA und HERRESHOFF angebracht. Bezüglich dieser Öfen muß auf das Original und die dort gegebenen Abbildungen verwiesen werden. (Chem.-Ztg. 32. 145—46. 12/2. Pavia. Univ.-Inst. für allgemeine Chemie; Moniteur scient. [4] 22. I. 151—53.) ROTH-Cöthen.

M. Lenglen, *Das Wasserglas, seine Herstellung, Eigenschaften und Verwendung*. Vf. beschreibt nach einer geschichtlichen Einleitung eingehend die jetzt bekannten Herstellungsverf. der verschiedenen Wasserglassorten u. die dazu nötige Apparatur, außerdem die Eigenschaften und Verwendung derselben, insbesondere zur Herst.

künstlicher Steine u. von Mineralfarben. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 82—88. 8/3.) HEIDUSCHKA.

O. Boudouard, *Untersuchungen über die in den Metallen enthaltenen Gase.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 247—54. 5/3. — C. 1908. I. 683.) DÜSTERBEHN.

Viktor Grafe, *Über die Dunkelfärbung von Rübensäften.* Auf Grund einer ausführlichen Kritik früherer Arbeiten kommt Vf. zu der Ansicht, daß die *Homogentisinsäure* nicht die Ursache der *Dunkelfärbung von Rübensäften* sein kann. Zum gleichen Resultat führen ihn eigene Vers.: Aus Rübensaft oder -brei läßt sich keine Homogentisinsäure isolieren, und zwar weder aus frischem Material, noch nachdem dieses einige Tage mit oder ohne Zusatz von nach GONNERMANN bereitetem Enzym (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 82. 289; C. 1900. II. 984) bei 38—40° gestanden hat. Zugewetztes Tyrosin läßt sich größtenteils unverändert wiedergewinnen; die Beteiligung des Tyrosins an dem Dunkelfärbungsprozeß ist daher ebenfalls recht unwahrscheinlich. Als der die Färbung der Rübensäfte bedingende Stoff ist vielmehr wahrscheinlich das *Brenzcatechin* zu betrachten, dessen Vorhandensein in der Rübe durch die charakteristische Rk. mit  $\text{FeCl}_3$ , nämlich Grünfärbung, die auf Zusatz von Sodalsg. in Violett übergeht, nachgewiesen werden kann. — Beim Stehen von Rübensaft bildet sich weder  $\text{NH}_3$ , noch  $\text{CO}_2$ , wie man erwarten sollte, wenn dabei aus Tyrosin Homogentisinsäure entstünde. — In einem Nachtrag bemerkt Vf., daß mittlerweile auch GONNERMANN zu ähnlichen Anschauungen gekommen ist (S. 421). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 37. 55—74. Wien.) MEISENHEIMER.

Ed. Graefe, *Über Entfärben mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Fullererde.* Im allgemeinen binden nach Vf. die Entfärber den von ihnen aufgenommenen Farbstoff nur mechanisch, und man kann ihnen denselben wieder entziehen. Die chemisch so heterogene Natur der Entfärber schließt auch die Ansicht aus, daß es sich bei ihrer Anwendung um eine chemische Einw. handelt; denn man erhält mitunter mit chemisch durchaus verschiedenen Entfärbungspulvern die gleiche Wrkg. Charakteristisch für alle Entfärber ist ihre große Oberfläche im Verhältnis zur Masse. Der Entfärbungsvorgang selbst verläuft etwa so: Die Fl. besitzt ein Lösungsvermögen für den Farbstoff, das Entfärbungspulver wieder vermag eine gewisse Menge Farbstoff auf seiner großen Oberfläche zu fixieren. Bringt man in eine gefärbte Fl. etwas von dem Entfärbungspulver, so wird es sofort aus der Umgebung einen Teil des Farbstoffs wegnehmen und auf seiner Oberfläche konzentrieren. In stark gefärbten Fl. wird der Entfärber natürlich mehr Farbstoff aufnehmen können als in schwach gefärbten, so daß man daher auch einen Entfärber, der zum Entfärben schwachgefärbter Fl. gedient hat, nochmals zum Entfärben starkgefärbter verwendet. In der Technik filtriert man entweder durch den Entfärber oder rührt und schüttelt damit. Zu ersterem Verf. eignen sich besonders die grobkörnigen, zu letzterem die pulverförmigen Entfärber. Vf. bespricht die bei diesen Methoden benutzten App. und wendet sich dann den Entfärbern selbst zu. Anstatt der bekannten amerikanischen Fullererde bringen die Deutschen Fullererdewerke in Hamburg jetzt eine Erde von Frau-stadt in Schlesien in den Handel, die ein hellgraues Pulver, bezw. ein körniges Material darstellt, das vorgetrocknet etwa 3—5% hygrokopisches W. enthält. Zweckmäßig wird die Erde vor dem Gebrauch, um ihre Entfärbungskraft zu steigern, noch auf etwa 300—400° erhitzt. Beim Mischverf. wird etwa 5—15 Minuten gemischt und dann mittels Filterpresse oder Nutsche der Entfärber entfernt. Die Menge des anzuwendenden Entfärbens, die Behandlungsweise und die im Entfärber verbleibende

Menge Fett oder Öl schwankt je nach der Natur des Öles. *Leuchtöle* brauchen z. B. nach dem Behandeln mit S., Abstumpfen mit NaOH und Auswaschen 1—2% der Erde, mit der sie nur 5 Minuten gemischt zu werden brauchen. *Vaselinöle* lassen sich besser nach dem Filtrationsverf. entfärben. *Paraffin* wird zweckmäßig mit 1—2% des gut getrockneten Pulvers 10—15 Minuten bei 70—80% gerührt und in heizbaren Gefäßen filtriert, wobei sich das so behandelte Paraffin als sehr lichtbeständig erwies. *Erdwachs* erfordert nach der Behandlung mit S. noch 50 und mehr % Pulver. Die Entfärbungskraft eines Pulvers beurteilt Vf. in der Weise, daß er ein und dasselbe Mineralöl mit je 20% der Erde behandelt und die behandelten Öle mit dem STAMMER'Schen Colorimeter verglich. Bei Paraffin muß man außer auf die Farbe noch auf die Transparenz prüfen, die man nur am erstarrten Material beurteilen kann. Nach Vf. übertrifft die deutsche Fullererde an Wrkg. die amerikanische und vermag auch als Ersatz der Blutlaugensalzrückstände zu dienen. Verss. mehr qualitativer Art ergaben auch gute Resultate bei Fetten und Wachsen. (Petroleum 3; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 13—15. Januar u. 33—34. Februar. Webau.)

ROTH-Cöthen.

A. Löb, *Über „Mineralentfärber“*. Vf. wendet sich gegen einige Ausführungen von GRAEFE (vgl. vorstehendes Ref.), insbesondere gegen seine Auffassung des Entfärbungsprozesses als eines rein mechanischen Vorganges. Dagegen spricht, daß, wenn man ein Entfärbungspulver, das zum Bleichen eines Fettstoffs gedient hat, extrahiert, man nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein Fett erhält, das fast so hell ist wie das Raffinat, vorausgesetzt natürlich, daß ein Dunkelwerden durch zu hohe Temperatur, Berührung mit Eisen etc. ausgeschlossen ist. Wird der nach der Fettextraktion verbleibende Rückstand mit A. behandelt, so geht der Farbstoff in Lsg., wobei ein ganz intensiv gefärbter Extrakt erhalten wird, der nach Abdestillieren des A. wieder fettlöslich ist. Aus Rohöl vermag aber der A. nicht den Farbstoff zu lösen. Durch die Behandlung mit dem Entfärber ist also der Farbstoff in eine fettunlösliche, durch den A. aber wieder in die ursprüngliche Form gebracht worden. Abgesehen von der Tierkohle sind nach Vf. alle heute üblichen Entfärber durchaus nicht chemisch so sehr verschiedene Körper, vielmehr können sie einen gemeinsamen bleichenden Bestandteil besitzen. Die Größe der Oberfläche kommt erst in zweiter Linie in Betracht, da z. B. Minerale (Silicate) trotz ihrer großen Oberfläche überhaupt nicht entfärbend wirken. Bei ein und demselben Mineralentfärber steigt das Entfärbungsvermögen allerdings mit der Größe der Oberfläche, die aber durch die Feinheit der Mahlung bedingt ist. Auch der verschiedene Grad der Bleichfähigkeit der Fette durch die Entfärber spricht für die chemische Natur des Entfärbungsprozesses. Vf. bespricht dann die einzelnen Entfärber (Tierkohle, Blutlaugensalzrückstände, amerikanische und schlesische Fullererde). Nach seinen Verss. hat die Temperatur bei *Paraffin* statt 70—80 110—120°, besser bis 150° zu betragen. *Ceresin* kann nach Vf. statt mit 50% (GRAEFE) bereits mit 10—15% eines guten Silicats gebleicht werden. Vf. zieht der schlesischen die bayerische Bleicherde vor und weist darauf hin, daß bei Bewertung verschiedener Entfärber außer Preis und Entfärbungsvermögen noch das Verhalten beim Filtrieren und besonders das Aufsaugevermögen in Betracht zu ziehen sind. In letzterer Beziehung ist die Floridaerde die ungeeignetste, da die Verluste durch Aufsaugen bei ihr am größten sind. Besser, als die Rückstände auszukochen oder zu extrahieren, ist sie als solche zu verwerten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 80—82. April.)

ROTH-Cöthen.

A. Zimmermann, *Statistisches über die Kautschukpflanzungen in Deutsch-Ostafrika*. Vf. berechnet die in der Kolonie Deutsch-Ostafrika aus den dort angelegten Kautschukplantagen zu erwartenden Ernten an Ceara-Kautschuk (Stamm-

pflanze *Manihot Glaziovii*) auf 600 Tonnen im Jahre 1910, 750 Tonnen im Jahre 1911, 1200 Tonnen im Jahre 1912, 1800 Tonnen im Jahre 1913, 2400 Tonnen im Jahre 1914 und 3000 Tonnen im Jahre 1915. Dies sind im Jahre 1910 noch nicht 1%, im Jahre 1915 ca. 4,5% der gegenwärtigen Weltproduktion an Kautschuk. Die Erntekosten betragen nach den Berechnungen des Vf. 1,50—2,00 Mark für 1 kg trockenen Kautschuk, u. die für die berechneten Ernten notwendige Arbeiterzahl beträgt ca. 7500 im Jahre 1910 u. 37500 im Jahre 1915. Daraus ergibt sich, daß die Arbeiterfrage für die Kautschukplantagen von immer größerer Bedeutung werden wird. (Der Pflanze 3. 321—33. 2/12. 1907. Biologisch-Landwirtschaftliches Inst. Amani.) ALEXANDER.

**W. Schellmann, Amerikanischer Manihotkautschuk.** *Manihot Glaziovii*, der in Deutsch-Ostafrika mit Erfolg angebaute Kautschukbaum ist, wie *HEVEA*, der Lieferant des Parakautschuks, im nördlichen Brasilien heimisch. Zum Vergleich mit den in Deutsch-Ostafrika gewonnenen Prodd. hat Vf. drei Proben des Prod. des Stammlandes untersucht, das in Hamburg unter dem Namen Maniçobakautschuk in den Handel kommt. Probe 1 entstammte einem im Handel als außergewöhnlich gut bewerteten Posten, Probe 2 einem Posten mittlerer, Probe 3 einem Posten geringerer Qualität. Die Analyse der drei Proben ergab die folgenden Resultate:

	Probe 1		Probe 2		Probe 3	
Waschverlust . . . . .	8,83	—	26,48	—	25,14	—
Feuchtigkeit . . . . .	1,45	—	1,08	—	0,67	—
Harze . . . . .	5,19	5,78	4,74	6,54	6,85	9,23
Reinkautschuk . . . . .	77,81	86,33	49,60	68,47	61,48	82,86
Unlösliches . . . . .	4,16	4,63	15,54	21,45	1,63	2,21
Asche . . . . .	2,56	2,86	2,56	3,54	4,23	5,70

Die Zahlen der zweiten Rubrik beziehen sich auf die wasserfreie Probe. Unter „Unlöslichem“ versteht Vf. den Teil des Rohkautschuks, der weder in Aceton, noch in Benzin l. ist, abzüglich der Aschenbestandteile. Vf. ist der Ansicht, daß ein hoher Gehalt an „Unlöslichem“ zu den die Qualität des Kautschuks verringernden Eigenschaften gehört. (Vergl. dazu SPENCE: „Verteilung von Protein im Parakautschuk“ S. 744.) Als Ursache für die Qualitätsabnahme sieht Vf. vorwiegend den zunehmenden Harzgehalt an. Die Qualitätsunterschiede machen sich auch durch Unterschiede in der Färbung bemerkbar. Probe 1 gab nach dem Waschen ein orangefarbiges, Probe 2 ein hellbraunes, Probe 3 ein dunkelbraunes Fell. (Der Pflanze 3. 348—50. 2/12. 1907. Biolog.-landwirtsch. Inst. Amani.) ALEXANDER.

**A. Zimmermann, Die Koagulation des Milchsafte von Manihot Glaziovii durch Fluornatrium.** Das von SANDMANN angegebene Verf. zur Koagulation von Kautschukmilchsäften mittels Fluorverb. (DRP. 189235; C. 1907. II. 1822) veranlaßte den Vf. Vers. zur Koagulation des Milchsafte von *Manihot Glaziovii* mit 1 und 5%ig. Fluornatriumlagg. auszuführen. Weder am Stamme, noch bei Zusatz zu aufgefangenen Milchsafte konnte eine Koagulation herbeiführt werden. (Der Pflanze 3. 350—52. 2/12. 1907. Biolog.-landwirtsch. Inst. Amani.) ALEXANDER.

**W. Schellmann, Castilloa und Ficus kautschuk des Daressalamer Versuchsgartens.** Eine Unters. von Kautschukproben von allen im Daressalamer Versuchsgarten vorhandenen Castilloa- u. Ficusbäumen hat bei allen Proben zu ungünstigen Ergebnissen geführt. Diese Bäume sind deshalb nicht zur Saatgewinnung geeignet. (Der Pflanze 3. 366—68. 2/12. 1907. Amani. Deutsch-Ostafrika. Biolog.-landwirtsch. Versuchsstation.) ALEXANDER.

**W. Schellmann**, *Veränderung des Kautschuks beim Lagern und seine Konservierung*. An der Hand von Analysenbefunden bei frischem und bei gewaschenem und ungewaschenem Kautschuk nach halbjährigem Lagern zeigt Vf., daß der Kautschuk durch den Einfluß der Luft wesentliche Veränderungen erleidet, die vermieden werden können, wenn der Kautschuk gewaschen und durch hydraulische Pressung in kompakte Formen gebracht wird. Es wird deshalb den Pflanzern eine derartige Behandlung des Kautschuks empfohlen. (Der Pflanzler 4. 1—8. 4/1. Amani. Deutsch-Ostafrika. Biolog.-landwirtsch. Versuchsstation.) ALEXANDER.

**Jean Meunier**, *Über die Verbrennung ohne Flamme und die Entflammung der Gase am Ende eines Metallstiftes*. Vf. machte bei seiner Spiritus-Glühlichtlampe die Beobachtung, daß ihre Helligkeit abnahm, sobald die im Zentrum des Brenners befindliche, durchlöcherete Metallscheibe (aus einer Kupferlegierung bestehend) rotglühend wurde. Nach Entfernung des Strumpfes erhielt Vf., als er mit einiger Vorsicht die Scheibe rotglühend gemacht hatte, eine Art Lampe ohne Flamme. Diese sich auf die Oberfläche der rotglühenden Scheibe beschränkende Verbrennung ohne Flamme läßt sich durch die Annahme erklären, daß der O von der Scheibe zurückgehalten wird. In der Tat entweicht der Überschuß an brennbaren, unverbrannt gebliebenen Gasen an der Spitze des zum Tragen des Strumpfes dienenden Eisenstiftes und kann dort entzündet werden. Dieser Gasstrom erhebt sich rings um den Stift wie im Innern einer Röhre, ohne sich mit der umgebenden Luft zu vermischen, und ohne an der ganzen Länge des Stiftes zu brennen. Die letztere Erscheinung zeigt, daß die Gase eine gewisse Kohäsion besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 539—40. [9/3\*.] DÜSTERBEHN.

**Dautriche**, *Einwirkung der Alkalisalze mit nichtflüchtiger Base auf die Verbrennung der Gase und des brennbaren Staubes*. Die Probleme der Ballistik und des Mineawesens konzentrieren sich auf das Studium der Verbrennung des beim Abbrennen der Pulver oder beim Detonieren der Explosivstoffe entstehenden H, C u. CO. Vf. hat die Menge an verbranntem Gas bestimmt, indem er die explosiven Patronen in einem mit Luft gefüllten Kessel detonieren ließ und die entwickelten Wärmemengen maß. Auf diese Weise konnte er verschiedene Zusätze zu den *Explosivstoffen* auf den Grad ihrer Wirksamkeit prüfen. Es ergab sich, daß eine aus irgend einem K- oder Na-Salz gebildete Staubwolke sich der Verbrennung der Gase und des brennbaren Staubes hindernd in den Weg stellt, und daß die Erdalkalisalze nur eine nebensächliche Wirkg. besitzen. Diese Eigenschaft der K- und Na-Salze läßt sich verwerten zur Verhinderung des Auftretens und Zurückschlagens der Flammen beim Schießen mit rauchlosem Pulver, zur Verbesserung der Explosivstoffe für Kohlenbergwerke und zur Vervollkommnung ihrer Anwendung, indem man Alkalisalze in die Nähe der Patronen bringt. (C. r. d. l'Acad. 146. 535—38. [9/3\*.] DÜSTERBEHN.

**W. Schellmann**, *Gerberrinde*. Vf. untersuchte eine Reihe von Gerberrinden des ostafrikanischen Schutzgebietes und fand, daß die Hälfte minderwertig war, der Gerbstoffgehalt variierte zwischen 23—40%. Da nun frühere Rinden bessere Resultate gezeigt hatten, so untersuchte Vf. von 11 normalen und gesunden Bäumen verschiedenen Alters Proben. Um studieren zu können, ob Jahreszeit u. Witterung einen Einfluß ausüben, wurden schmale Streifen der Rinde von den nicht gefällten Bäumen herausgeschnitten, in der Weise, daß der Baum in seinem Wachstum nicht übermäßig geschädigt wurde. Das Ergebnis der Unterss. war bei 10 Proben als gut, teilweise sogar als hervorragend zu bezeichnen. Diese Proben waren im Gegensatz zu den Rinden der gefällten Bäume nicht in der Sonne, sondern durch Liegen-

lassen an einem schattigen, warmen Ort getrocknet worden. Vf. hält einen Einfluß der verschiedenen Trocknungsart auf den Gerbstoff der Rinden für möglich. Somit stünden hauptsächlich 3 Fragen zur Erwägung: 1. Hängt die Verschiedenheit des Gerbstoffgehaltes der Gerberrinde nur von der Qualität des Baumes ab? 2. Ist er beim einzelnen Baume je nach Jahreszeit u. Witterung veränderlich? 3. Welchen Einfluß hat die Aufbereitung auf die Qualität der Gerberrinde? Die erste Frage glaubt Vf. schon jetzt bejahen zu dürfen, er wird aber darüber, und um die beiden anderen Fragen beantworten zu können, noch weitere Verss. anstellen. (Pflanzer. 3. 252—56. 12/9. 257—58. 21/10. 1907.) HEIDUSCHKA.

Edmund Stiasny, *Beziehung der Gerberci zur Kolloidchemie* (cf. GERBER 1906 u. 1907; C. 1907. I. 140; II. 490). Vf. bespricht die für die *Lederbildung* maßgebenden Vorgänge unter Hervorhebung der Kolloidwrkgg. Die Verwandlung der Haut in „Blöße“ bezweckt die Reinigung der Lederhaut und ihre Ausgestaltung zu einem besonders adsorptionskräftigen Gel. Bei dem eigentlichen *Gerbprozeß* (vegetabilische, mineralische, bezw. Fettgerbung) adsorbiert die Blöße den Gerbstoff aus seiner kolloidalen Lsg.; der letztere wird dann sekundär (unter katalytischer Mitwrkg. der Hautfaser) verändert und unl., wodurch der Gerbstoff irreversibel wird. Die Formaldehydgerbung scheint sich so nicht erklären zu lassen. Durch vergleichende Adsorptionsverss. fand Vf., daß die Haut von den beiden Formen der Kieselsäure (cf. MYLIUS u. GROSCHEFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 116; C. 1906. I. 639) die kolloide  $\beta$ -Form ca. 8mal reichlicher als die kristalloide  $\alpha$ -Form aufnimmt, daß ferner „gewachsene Tonerde“ von WISLIGENUS (cf. Ztschr. f. angew. Ch. 17. 801; C. 1904. II. 481) Tannin, bezw. Quebrachogerbstoff in wss. (kolloider) Lsg. reichlicher als in essigsaurer (kristalloider) Lsg. adsorbiert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 257—63. März. Wien.) GROSCHEFF.

## Patente.

Kl. 8m. Nr. 197150 vom 27/6. 1905. [7/4. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Fixierung des Farbstoffs des Patents 194237 auf den Textilfasern*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß der schwefelhaltige rote Farbstoff des Pat. 194237 (vgl. S. 1116) bei der Behandlung mit geeigneten Reduktionsmitteln, wie z. B. Schwefelnatrium, Traubenzucker und Alkali, Hydrosulfit, Eisenoxydulsalzen, eine goldgelbe Lsg. ergibt, aus der der Farbstoff wieder durch Oxydation regeneriert werden kann, und daß diese Leukoverbindung des Farbstoffs zu tierischen und pflanzlichen Textilfasern eine genügende Verwandtschaft besitzt, um von ihnen in dieser Form aus den Lsgg. aufgenommen zu werden. Zum Färben behandelt man daher die Fasern mit der durch Reduktion erhaltenen Lsg. und setzt sie dann einer Oxydation, z. B. durch Berührung mit Luft, aus; zur Befestigung des Farbstoffs im Druck drückt man ihn in Form einer alkal. Druckfarbe, mit oder ohne Verwendung von Reduktionsmitteln, auf präparierten oder nicht präparierten Stoff auf und dämpft und wäscht die so erhaltenen Drucke.

Kl. 12a. Nr. 197022 vom 19/1. 1907. [7/4. 1908].

Olga Niedenführ geb. Chotko, Halensee b. Berlin, *Einrichtung zum Einbauen von Reaktionsplatten in Reaktionstürme*. Die Platten (LUNGE-ROHRMANNsche z. B.) werden getragen von Zylinderstücken (Voll- oder Hohlzylinder), welche man ent-

weder mit ganz umlaufenden oder nur an bestimmten Stellen angeordneten Ansätzen versieht, welche teils zum Auflegen der Platten, teils zum Aufsetzen der darüber belegenen Reihe von Zylindern dienen. Die Ansätze der Zylinder, welche zur Unterstützung, bzw. als Auflager für die Platten dienen, werden zweckmäßigerweise am oberen Ende der Zylinder angebracht, und es empfiehlt sich, diese Ansätze oder Absätze stufenförmig zu gestalten, wobei dann die Platte auf dem unteren Absatz des Zylinders und die darüber befindliche Reihe von Zylindern auf den oberen Absätzen der betreffenden unteren Zylinder ruhen. Zweckmäßig wird die Höhe der Absätze oder Ansätze der Zylinder größer bemessen als die Dicke der Platten, so daß die Platten allseits freiliegen und ein genügend großer freier Raum über ihnen für die Gasexpansion verbleibt. Um die offene Fuge zwischen den aneinanderstoßenden Platten zu vermeiden, werden die Ränder der Platten abgeseigt, so daß die aneinanderstoßenden Platten mit den schrägen Rändern einander überdecken können. Dadurch wird bewirkt, daß selbst beim seitlichen Verschieben und Verziehen der Platten die aneinanderstoßenden Ränder sich nicht so weit voneinander entfernen können, um eine offene Fuge bilden zu können, welche den Reaktionsmedien freien Durchgang gewähren würde, und man erreicht ferner dadurch den Vorteil, daß an der Stelle, wo die Platten auf dem Ansatz oder Absatz des Zylinders aufliegen, sich keine Fl. ansammeln kann, wie dies bei gerade abgesetzten Rändern der Fall ist, wo die Fl. durch Adhäsion sich zwischen der Wandung des Zylinderabsatzes und dem Rand der Platte ansammeln und stagnieren kann. Man kann das In-, bzw. das Übereinandergreifen der nebeneinanderliegenden Platten auch dadurch erzielen, daß man die betreffenden Ränder mit Rinnen, Falzen, Zungen oder Vorsprüngen versieht, wobei die Anordnung jedoch derart sein muß, daß die ineinandergreifenden Teile nicht ganz fest ineinander eingreifen, sondern einen gewissen Spielraum zwischen sich lassen. Man kann auch die aneinanderstoßenden Teile der Platten ineinander einhaken, indem längs der anliegenden Seite der einen Platte eine Nut auf der Oberfläche der Platte angebracht ist, welcher ein im Querschnitt hakenförmig gestalteter Ansatz der anliegenden Seite der anderen Platte entspricht, mit welchem sie in die Nut der anderen Platte eingreift. Auch hier sind die Abmessungen der Nut, bzw. der hakenförmigen Leiste derart, daß sich die Platten innerhalb der Nut etwas verschieben können.

Kl. 12r. Nr. 197074 vom 26/7. 1906. [8/4. 1908].

E. de Haën, Chemische Fabrik „List“, Seelze b. Hannover, *Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen Gefäßen, Apparaten und Elektroden*. Das Tantalmetall weist bekanntlich eine große Widerstandsfähigkeit gegenüber Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und gar Königswasser auf und eignet sich daher besonders zur Herst. von Gefäßen, die sonst aus dem teuren Platin hergestellt werden müssen, was nun dadurch geschieht, daß *Tantalwasserstoff* in die entsprechenden Formstücke gepreßt und diese durch Erhitzen auf Weißglut im Vakuum in Tantalmetall übergeführt werden.

Kl. 12o. Nr. 196605 vom 16/3. 1907. [25/3. 1908].

Johann A. Wülfing, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer kristallisierten, wasserfreien Doppelverbindung aus Glucose und Jodnatrium*. Das Verf. zur Herst. einer kristallisierten, wasserfreien Doppelverb. aus Glucose u. Jodnatrium besteht darin, daß man die Lsg. von Glucose u. Jodnatrium in Äthylalkohol von wenigstens 80 Gewichtsprozent zur Krystallisation bringt. Das Prod. hat die Zus.  $2(C_6H_{12}O_6) \cdot NaJ$  und bildet oktaedrische, nach dem Spinellgesetz verwachsene Krystallkonglomerate, die, bei  $100-110^\circ$  vom anhaftenden A. befreit, den scharfen F.  $185-186^\circ$  zeigen. Während die nach H. TRAUBE („Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie



und Paläantologie“, Beilageband VIII, S. 515) durch Verdunsten der wss. Lsg. von Glucose und Jodnatrium gewonnene krystallwasserhaltige Verb.  $2(C_6H_{12}O_6) \cdot NaJ + H_2O$  die hygroskopischen Eigenschaften mit dem Jodnatrium gemein hat, ist die wasserfreie Verb. gar nicht mehr hygroskopisch, so daß sie das Jodnatrium in der Medizin in vielen Fällen mit Vorteil ersetzen kann. Die krystallwasserhaltige Verb. läßt sich durch einfaches Erhitzen nicht in die neue wasserfreie Verb. überführen, da bei  $130^\circ$  das Krystallwasser zwar entweicht, mit der Entwässerung aber auch Bräunung und Zers. Hand in Hand gehen.

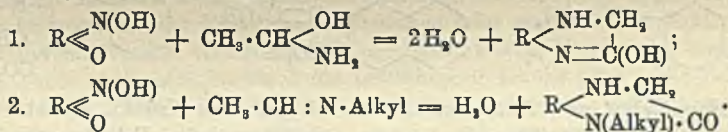
**Kl. 12o. Nr. 197345** vom 1/5. 1906. [7/4. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193 767 vom 18/2. 1906; C. 1908. I. 1111.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäure.** Bei der Darst. der Methylencitronensäure kann man an Stelle der Citronensäure auch deren Salze der Methylenierung unterwerfen. Die Methylenierungsmittel sind wiederum solche, welche bei der Umsetzung keine Gelegenheit zur B. von W. geben und daher die Umkehr der Rk. unmöglich machen: *Methylensulfat, Methylendiacetat, Methylenchloracetat*, Substanzen, aus denen diese letzteren entstehen, ferner *Trioxymethylen* in Ggw. von Säureanhydriden oder Säurechloriden des Schwefels und Phosphors. Man behandelt die trockenen Mono- oder Polymetallcitrate in derselben Weise wie gemäß dem Hauptpatent die freie Citronensäure mit den Methylenierungsmitteln in theoretischen Verhältnissen, um eine quantitative Umsetzung zu erzielen.

**Kl. 12p. Nr. 196563** vom 23/12. 1906. [21/3. 1908].

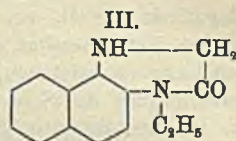
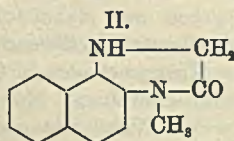
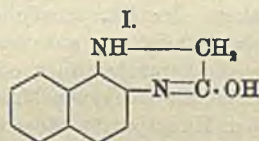
**Martin Lange, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von 2-Oxydihydro-, bezw. 1-Alkyl-2-ketodihydrochinoxalinen.** Das Verf. zur Darst. von 2-Oxydihydro-, bezw. 1-Alkyl-2-ketodihydrochinoxalinen ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Acetaldehyd* und *Ammoniak* oder primäre aliphatische Amine, bezw. *Aldehydammoniak* oder die Kondensationsprodd. aus Acetaldehyd und primären aliphatischen Aminen (*Schiffsche Basen*) auf aromatische *o-Oxynitrosoverb.* einwirken läßt. Die Rk. verläuft nach folgenden Gleichungen:



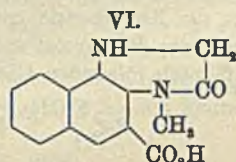
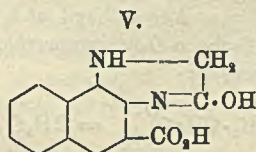
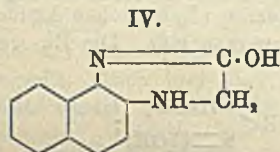
Es ist nicht erforderlich, die Verb. des Acetaldehyds mit Ammoniak, bezw. den Alkylaminen in isolierter Form anzuwenden, sondern man kann die Lsg. der Komponenten in molekularen Verhältnissen mischen und auf die Nitrosoverb. einwirken lassen, oder die Nitrosoverb. mit dem betreffenden Amin am einfachsten in W. zusammenbringen und alsdann den Aldehyd eintragen oder auch umgekehrt verfahren. Die Rk. vollzieht sich unter beträchtlicher Wärmeentw. In gleicher Weise wie die *o-Oxynitrosokörper* reagieren auch deren Substitutionsprodd., bezw. solche Körper, welche diese zwei Gruppen in entsprechender Stellung mehrmals im Moleküle enthalten. Es werden alsdann die entsprechend substituierten Oxydihydrochinoxaline gebildet, oder der hydrierte Oxyparadiazinring schließt sich mehrmals. Letzterer verleiht den Substanzen zugleich den Charakter von Basen u. SS., während Substitution des einen Wasserstoffs am Stickstoff durch einen Kohlenwasserstoffrest die saure Natur des Ringes aufhebt. Die Prodd. haben, wie dies auch schon bei den bisher dargestellten Oxydihydrochinoxalinen beobachtet wurde, die Eigentümlichkeit, geringe Mengen von Farbstoff hartnäckig zurückzuhalten, so daß sie in der Regel schwach gefärbt erscheinen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Kombination der o-Oxynitrosoverb. mit dem Acetaldehydamin bei Ggw. eines Überschusses des betreffenden Amins, oder billiger eines Alkalicarbonats vorzunehmen. Die Nitrosoverb. wird dadurch in Lsg. gebracht und die Rk. beschleunigt. Ferner ist es zweckmäßig, die bei der Nitrosierung erhaltene Lsg. oder Suspension der Nitrosoverb. mit einem Überschuss an Soda zu versetzen, alsdann den Acetaldehyd und zum Schluß das Amin oder ein Salz desselben unter gutem Rühren einzutragen. Die entstehenden neuen Verb. scheiden sich alsdann zumeist nach einiger Zeit in kristallinischer Form aus oder können durch Ansäuern erhalten werden. Die Rk. verläuft fast immer ohne B. von Nebenprodd.

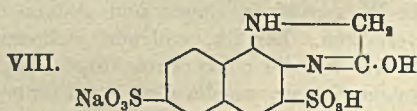
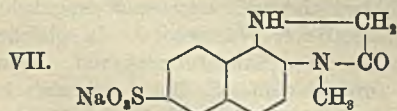
Verb. I., aus Nitroso- $\beta$ -naphthol, Acetaldehyd und Ammoniak, kristallisiert in schwach gelblichen Nadeln oder Prismen, F. 246° (unkorr.), in h. W. und h. A. l. — Verb. II., aus Nitroso- $\beta$ -naphthol, Acetaldehyd und Methylamin kristallisiert mit 2 Mol. W. in schwach gelblichen Nadeln, F. 155,5° (unkorr.), in h. W. u. in A. l. — Verb. III., aus Nitroso- $\beta$ -naphthol, Acetaldehyd und Äthylamin, weiße Prismen



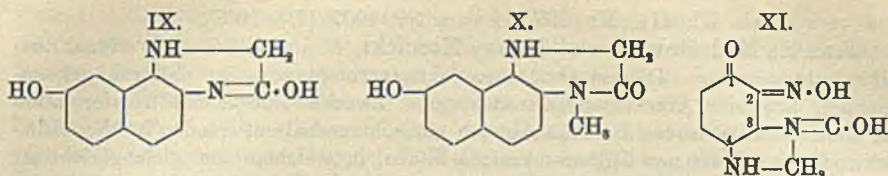
(wasserhaltig), F. 99—100° (lufttrocken), 164° (exsiccator trocken), in W. ll., in A. l. — Chinoxalinderivat IV., aus 2-Nitroso-1-naphthol (aus 1-Naphthol-2-carbonsäure), Acetaldehyd u. Ammoniak, schwach gelbliche Nadeln oder Prismen, F. 255° (unkorr.), in W. wl., die Lsg. gelatiniert beim Erkalten; in h. A. l. — Chinoxalinderivat V., aus Nitroso-2-naphthol-3-carbonsäure, Acetaldehyd und Ammoniak, schwach gelbliche Nadeln oder Prismen, zers. sich vor dem Schmelzen, in W. wl., die Lsg. gelatiniert beim Erkalten, in A. wl. — Chinoxalinderivat VI., aus Nitroso-2-naphthol-3-carbon-



säure, Acetaldehyd und Methylamin, schwach gelbliche Nadeln, zersetzt sich vor dem Schmelzen, in heißem W. l., Lsg. gelatiniert beim Erkalten; in A. l. — Chinoxalinderivat VII., aus Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure, Acetaldehyd und Methylamin, weiße, feine Nadeln, zersetzt sich vor dem Schmelzen; in W. l., in A. wl. — Chinoxalinderivat VIII., aus Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfosäure (Na-Salz: feine gelbe Krystalle, in Alkali mit grüner Farbe l.), Acetaldehyd und Ammoniak,



faserige Nadeln, zers. sich vor dem Schmelzen, in W. ll., durch Kochsalz fällbar; in A. wl. — Chinoxalinderivat IX., aus Nitroso-2,7-dioxynaphthalin, Acetaldehyd und Ammoniak, Nadeln oder Prismen, zers. sich vor dem Schmelzen, in W. wl., in A. wl. — Chinoxalinderivat X., aus Nitroso-2,7-dioxynaphthalin, Acetaldehyd und Methylamin, weiße Nadeln oder Prismen, zers. sich vor dem Schmelzen; in W. wl., in A. wl. — Chinoxalinderivat XI., aus 2,4-Dinitrosoresorcin, Acetaldehyd und Ammoniak, orange Krystalle, zers. sich vor dem Schmelzen; in W. ll., durch Koch-



salz fällbar, in A. l. — Die Patentschrift enthält noch Angaben über die Lsg. der einzelnen Verbb. in verd. SS. und Alkalien und ihre Rkk. mit Eisenchlorid, Jod-Jodkalium in verd. Schwefelsäure und mit Diazoverbb. — Die Verbb. sollen therapeutisch u. als Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden.

Kl. 18a. Nr. 197284 vom 28/5. 1907. [10/4. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 191020 vom 11/4. 1906; vgl. S. 78.)

Friedrich Wilhelm Dünkelberg, Wiesbaden, *Verfahren zur Herstellung von geformten und gesinterten Briketts aus einem Gemisch von Erz o. dgl., Sintermittel und Melasse.* An Stelle von Kieserit lassen sich nun mit Vorteil leichter schmelzbare *Stauffurter Abraumsalze*, wie *Karnallit* und *Bergkieserit*, als Sintermittel bei dem Verf. des Hauptpat. verwenden; sie sind billiger als Kieserit und gestatten die Sinterung bei niedrigeren Temperaturen, also unter Ersparung von Brennmaterial; denn sie enthalten weniger Kali, das mit der Kieselgur schwer schmelzbare Silicate bildet, während Natron, Magnesia und Kalk vorwalten und leicht schmelzbare Silicate liefern, welche die Erzteilchen bei der Sinterung verkitten u. haltbare Briketts erzeugen, obwohl nur geringe Mengen — erfahrungsgemäß unter 0,5 Vol.-% — anzuwenden sind.

Kl. 21b. Nr. 197504 vom 28/11. 1906. [8/4. 1908].

Fabrik elektrischer Zünder, G. m. b. H., Köln, *Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Primär- oder Sekundärelemente unter Zumischung von Leitern erster Ordnung zur wirksamen Masse.* Die mit Leitern erster Ordnung, wie Graphit, Nickel, in geeigneten Verhältnissen, gegebenenfalls unter Zugabe eines Bindemittels, gemischte, wirksame M. wird, solange sie sich noch im feuchten oder geschmolzenen Zustande befindet, bis zur Erhärtung elektrischen oder magnetischen Kräften, z. B. einem hindurchfließenden elektrischen Strome, elektrischen Wellen oder einem magnetischen Felde ausgesetzt, wodurch die Leitfähigkeit erhöht wird. Die Erhärtung kann auch durch Pressen herbeigeführt werden. Das Erhärten oder Pressen kann in einem magnetischen Felde geschehen, wenn der Leiter erster Ordnung magnetische Eigenschaften hat, wie z. B. Nickel bei alkal. Sammlern.

Kl. 21r. Nr. 197382 vom 17/3. 1906. [6/4. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrisches Licht aus pulverförmigem Wolframmetall oder Mischungen von Pulver des Wolframmetalls mit Pulvern anderer Metalle.* Durch Einpressen in Formen, die den fertigen Glühkörpern entsprechen, gelingt es nicht, aus *Wolframpulver* Glühkörper von genügender Haltbarkeit u. Gleichmäßigkeit zu erhalten; dies soll nun dadurch erreicht werden, daß das Metallpulver oder das Gemisch von Metallpulvern in ein Rohr aus anderem duktilen Metall, wie *Tantal* oder *Eisen*, fest eingedampft und mit diesem anderen Metall zusammen, nachdem der Rohrinhalt von den letzten Spuren Luft durch Erhitzen des Rohres im Vakuum befreit und das Rohr selbst, vorteilhaft im elektrischen Ofen durch Zuschmelzen der Rohrenden, verschlossen ist, einem *Zieh- oder Walzprozeß* unterworfen wird, worauf die Hülle aus anderem Metall durch Abschmelzen oder auf chemischem Wege entfernt werden kann.

Kl. 21g. Nr. 197184 vom 1/1. 1907. [7/4. 1908].

Jean de Modzelewski und Ignacy Moscicki, Freiburg, Schweiz, *Aluminium-elektrolytkondensator*. Dieser Aluminiumelektrolytkondensator ist dadurch gekennzeichnet, daß seine Aluminiumelektroden, zum Zwecke eine Gleichstromformation der Aluminiumelektroden im Dauerbetrieb aufrechtzuerhalten, Anoden in über Hilfs-elektroden geschlossenen Hilfsstromkreisen bilden, in welchem ein gleichgerichteter Strom fließt, und über die der Wechselstromdurchgang durch elektrische Ventile verhindert wird. Dabei kann dieselbe Hilfselektrode allen Hilfsschließungskreisen gemeinsam sein, u. die Hilfselektroden können, um gleichzeitig als *elektrische Ventile* zu dienen, als *Aluminiumelektroden* von kleiner Oberfläche ausgebildet sein.

Kl. 21h. Nr. 197383 vom 19/12. 1905. [7/4. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 148253 vom 10/4. 1903; vgl. C. 1904. I. 619.)

Gustave Gin, Paris, *Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Metallen, dessen Sohle gemäß Pat. 148253 eine mehrfach hin- und hergewundene Rinne zur Aufnahme des Schmelzgutes enthält*. Zur Vermeidung von Elektroden überhaupt, welche bei dem Ofen des Hauptpat. aus Stahl bestehen und die den zu behandelnden Stoff ungünstig beeinflussen könnten, wird der Ofen nunmehr als *Induktionsofen* dadurch ausgebildet, daß der hin- u. hergewundene Schmelzkanal in sich geschlossen u. mit Einrichtungen zur Erzeugung von Induktionsströmen in den zu schmelzenden Metallmassen versehen ist.

Kl. 21h. Nr. 197524 vom 25/3. 1906. [7/4. 1908].

F. O. Schnelle, Aachen, *Verfahren zur elektrometallurgischen Verarbeitung von Stoffen unter Verwendung schmelzflüssiger Leiter als Heizstromträger*. Diese Ausführungsform des an sich bekannten Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der als Heizstromträger dienende *schmelzflüssige Leiter* beim Durchfließen einer Freifallstrecke intensiver Stromerhitzung unterworfen wird, wobei der freifallende schmelzflüssige Heizstromträger auch als Elektrode für Lichtbogenbeheizung benutzt werden kann. Vor Eintritt in die *Freifallstrecke* kann auch der schmelzflüssige Leiter zweckmäßig mit Benutzung der Stromzuführungselektrode im Auslaufgefäße elektrothermisch vorbereitet (vorerhitzt, mit Zuschlägen vermischt) werden. Auch kann der fl. Leiter nach dem Durchlaufen der Freifallstrecke wieder in das Auslaufgefäß zurückgeführt werden, derart, daß ein in sich geschlossener Leiter den Sekundärstromkreis eines Transformators bilden kann. Bei Verwendung von Leitern zweiter Klasse als Heizstromträger werden neben den elektrothermischen natürlich auch *elektrolytische Vorgänge* bei dem neuen Verf. nutzbar gemacht.

Kl. 22b. Nr. 197082 vom 8/3. 1907. [7/4. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von p-Dibromanthrarufin-, bezw. -chryszindisulfosäuren*. Die neuen Dibromdisulfosäuren werden nun dadurch aus den *Disulfosäuren des Anthrarufins und Chryszins* erhalten, daß man letztere mit Brom oder bromentwickelnden Substanzen behandelt, wobei auffallenderweise keine Substitution der Sulfo-gruppen durch Halogen stattfindet, sondern letzteres in p-Stellung zum Hydroxyl in den Anthrachinonkern eintritt, selbst wenn die Bromierung bei höherer Temperatur (140°) in saurer Lsg. bewirkt wird. Die neuen SS.,  $\text{Br}^{\delta} \cdot (\text{HSO}_3)^{\delta} (\text{OH})^{\delta}$   $\text{C}_6\text{H} \langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \rangle \text{C}_6\text{H} \cdot \text{Br}^{\delta} (\text{SO}_3\text{H})^{\delta} (\text{OH})^{\delta}$  u.  $(\text{OH})^{\delta} (\text{HSO}_3)^{\delta} \text{Br}^{\delta} \text{C}_6\text{H} \langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \rangle \text{C}_6\text{H} \cdot \text{Br}^{\delta} (\text{SO}_3\text{H})^{\delta} (\text{OH})^{\delta}$ , sind als Wollfarbstoffe verwertbar u. bilden außerdem wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. anderer Farbstoffe.

Das Natriumsalz der *p-Dibromanthrarufindisulfosäure*, welches bei der Behand-

lung von Anthrarufindisulfosäure (saures Natriumsalz) mit Brom als gelber, kristallinischer Nd. erhalten wird, ist in W. verhältnismäßig wl. mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Natronlauge in Kirschrot umschlägt; in konz. Lsgg. scheidet sich das neutrale Natriumsalz in braunroten Krystallen ab. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb, wird auf Zusatz von Borsäure intensiv blau und zeigt ein sehr scharfes Spektrum. Ungebeizte Wolle wird in gelben, chromierte Wolle in braunroten Nuancen angefärbt. Die in analoger Weise erhaltene *Dibromchryszindisulfosäure* stellt ebenfalls ein gelbes Prod. dar, das in W. gelb, in verd. Natronlauge violettrot und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe l. ist. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure rot.

**Kl. 22a. Nr. 197083** vom 27/3. 1907. [7/4. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192530 vom 4/10. 1906; vgl. S. 575.)

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe.** Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpat. das Aminoxydiphenylamin durch das *p-Amino-m-chlor-p'-oxydiphenylamin*, so erhält man ebenfalls blaue Schwefelfarbstoffe, die sich durch gute Wasch- und Lichtechtheit auszeichnen u. deren Nuance wesentlich röter als diejenige der nach dem Hauptpat. erhaltenen Prodd. ist.

**Kl. 22a. Nr. 197165** vom 8/11. 1905. [11/4. 1908.]

**Gustav Eduard Junius, Hagen i. W., Verfahren zur Herstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs.** Bei der Behandlung von *Nitroso-o-kresol* mit einer Menge Schwefelnatrium, die nicht genügend ist, um das Nitroso-o-kresol zu Aminokresol zu reduzieren, entsteht ein bräunlicher Farbstoff, der Baumwolle ohne Beize färbt. Wird nun dieser Farbstoff weiter mit Schwefel oder mit Schwefel u. Alkalien behandelt, so entsteht ein neuer Farbstoff, der Baumwolle ohne Beize schwarz färbt. Die Behandlung mit Schwefel kann entweder im Verschmelzen oder im Kochen am Rückflußkühler bestehen. Der so erhaltene Farbstoff ist wasserlöslich und kann in diesem Zustande direkt zum Färben von Baumwolle benutzt werden, doch ist ein geringer Zusatz von Schwefelnatrium zum Färbebade ratsam, um eine Oxydation während des Färbens zu vermeiden. Der Farbstoff kann auch durch Ausfällung mit verd. SS. rein dargestellt werden, er ist dann wieder in Schwefelalkalien oder kaustischen Alkalien l.; frisch gefällt ist er auch in Alkalicarbonaten ll. Der neue Farbstoff kann auch zur Färbung von Wolle in neutralem oder schwach saurem Bade benutzt werden, namentlich, wenn er bei niedriger Temperatur dargestellt wird. Er gibt auf Wolle blaue bis blauschwarze Nuancen, die durch Oxydationsmittel noch tiefer werden. Die Orthostellung der Methylgruppe ist wesentlich, da Nitroso-m-kresol zwar auch einen Farbstoff ergibt, dessen Eigenschaften jedoch denen des Farbstoffs aus *p-Nitroso-o-kresol* nachstehen.

**Kl. 22f. Nr. 197166** vom 18/9. 1906. [11/4. 1908].

**B. Steinau, Nürnberg, Licht- und luftbeständiges Lithopon.** Dies Verf., Lithopon licht- und luftbeständig zu machen, beruht auf der Beobachtung, daß die Ursache des Schwarzwerdens von Lithopon im Sonnenlicht das Vorhandensein von Zink u. Cadmium, namentlich in Form von Chloriden ist, und besteht demgemäß darin, daß man lichtunbeständiges Lithoponweiß mit einem Gemisch von leicht ihre Kohlensäure abgebenden kohlensauen Salzen und einem Chlor und Sauerstoff absorbierenden Salze behandelt. Am besten eignet sich ein Gemisch von *Zink- und Magnesiumcarbonat mit Alkalinitrit*. Magnesiumcarbonat allein in irgendeiner Form angewendet, liefert niemals ein lichtbeständiges Lithoponweiß, dagegen Alkalinitrit

allein ein solches von außerordentlich großer Lichtbeständigkeit. Man kann diese Salze auf trockenem oder nassem Wege dem fertigen Lithopon hinzufügen. Mengen von je  $\frac{1}{2}$ —5%, auch weniger und mehr, des Gemisches genügen in der Regel.

**Kl. 23a. Nr. 196907** vom 25/9. 1906. [8/4. 1908].

**Chemische Werke Fürstenwalde Dr. B. Hecker & W. Zeidler, G. m. b. H.,** Fürstenwalde, Spree, *Verfahren der Einwirkung von Licht und Luft auf Terpentins- bzw. Kienöle.* Um die bekannte geruchverbessernde Wrkg. der Licht- und Luftbehandlung von Terpentins-, bzw. Kienölen zu erhöhen, werden nunmehr die zur Verwendung kommenden Terpentinsöle *staubartig* (mittels Zerstäuber, Streudüse, Dampfstrahl, Luft- oder Turbinenzerstäuber fein zerstäubt) der Luft- u. Lichteinw., gegebenenfalls unter künstlicher Sauerstoffzufuhr, ausgesetzt.

**Kl. 29b. Nr. 197250** vom 1/10. 1905. [8/4. 1908].

**André Helbronner und Ernest Vallée, Paris, Verfahren zur Herstellung von löslichem Ossein.** Zur Herst. von l. Ossein zwecks Gewinnung von Lsgg., die zur Erzeugung von *künstlichen Fäden, Filmen, plastischen Massen* oder ähnlichen Gegenständen, sowie zur *Imprägnierung von Geweben oder Papieren* Verwendung finden sollen, wird das eventuell mit einer Schwefligsäurelsg. zwecks Bleichung und Befreiung von Kalk behandelte Ossein bei Temperaturen nicht über 60° mit Alkalilauge behandelt und darauf gegebenenfalls in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. W., Ätzalkalien, Alkalicarbonaten, wss. Ammoniaklsgg., Essigsäure, ammoniakalischen Lsgg. von Metalloxyden u. dgl. gelöst. Durch Eintragen von in W. unl. Silber-salzen in eine ammoniakalische Osseinlsg. erhält man z. B. ein in der Photographie verwendbares Prod. — Löst man das umgewandelte Ossein in SCHWEIZER-scher Fl. (*Kupferoxydammoniaklsg.*), so kann man der erhaltenen Lsg. Cellulose zusetzen und erhält so ein technisch verwertbares Gemisch aus einem Eiweißkörper und aus Cellulose. Die mit natürlichen Seidenabfällen versetzte *Ammoniaknickellsg.* des Osseins dient zur Herst. künstlicher Fäden und Fasern.

**Kl. 30x. Nr. 196951** vom 15/11. 1905. [2/4. 1908].

**Hugo Krauß, Basel, u. Adolf Dreiß, Stuttgart, Vorrichtung zur Erzeugung ozonreicher Luft durch Bestrahlen ozonentwickelnder Stoffe.** Die Vorrichtung zur Erzeugung ozonreicher Luft durch Bestrahlen ozonentwickelnder Stoffe, wie *Latschenöl* u. dgl., gegen welche gleichzeitig ein Strom reiner Luft geleitet wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß die ozonentwickelnden Stoffe in an sich bekannter Weise tropfenweise einer vor der Lufteintrittsöffnung angeordneten großen Verdunstungsfläche zugeführt werden.

**Kl. 39b. Nr. 197154** vom 24/7. 1906. [8/4. 1908].

**Max Fränkel & Runge, Spandau, Verfahren zur Darstellung kautschukmilch-ähnlicher, filtrierbarer Flüssigkeiten aus Altgummi oder Gummiabfällen.** Die durch Erhitzen von *Altgummi, Kautschukabfällen*, mit Kautschuklösungsmitteln (KW-stoffen wie Bzl.) u. Abfiltrieren der ungel. Fremdstoffe erhaltene leicht flüssige *Kautschuklösung* wird mit stark alkal. Fl., wie Natronlauge, unter Druck u. Rühren in der Wärme behandelt und dadurch in einen gallertartigen Zustand übergeführt, worauf nach Beigabe von W. das Lösungsmittel mittels Wasserdampfes abdestilliert wird. Die im Destilliergefäß zurückbleibende schmierige Kautschukmasse wird nach Trennung von der alkal. Fl. einige Stunden lang mit W. unter Druck erhitzt. Aus der so erhaltenen, filtrierbaren, kautschukmilchähnlichen Fl. läßt sich die Kautschukmasse durch Zusatz von SS. oder durch Rauchgase wieder ausfällen.

Kl. 39b. Nr. 197195 vom 20/2. 1906. [7/4. 1908].

Ernst Trainer, Langen, Hessen, *Verfahren, um die in den Sulfitcelluloseablaugen enthaltenen festen organischen Bestandteile in Wasser schwerlöslich oder unlöslich zu machen*. Durch Erhitzen von Sulfitcelluloseablaugen mit S., wie *Salzsäure*, eventuell unter Druck und eventuell unter Beigabe von *Aldehyden*, wie *Formaldehyd* erhält man eine gallertartige M., die sich allen bekannten Lösungsmitteln sowie Alkalien und SS. gegenüber fast völlig indifferent verhält und vorteilhaft zur Herst. von Isoliermitteln, Dachpappe, künstlichem Leder, Fußböden, Holzpflaster, künstlichem Asphalt verwendet werden kann; in letzterem Falle werden der Lauge oder dem Gemisch von Lauge und einem Aldehyd zweckmäßig Faserstoffe, Cellulose o. dgl. beigemischt, welche dann mit dem *gelatinisierten Holzinkrusten* ein festes gleichmäßiges Gefüge bilden.

Kl. 39b. Nr. 197196 vom 19/9. 1906. [8/4. 1908].

A. Gavan Inrig, Tottenham und Herbert Edward Mc Krell, London, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus tierischen Abfällen*. Zur Herst. von zu *Sohlenleder- u. Parkethölzerersatz*, von *Wand- u. Flächenbelag* etc. geeigneten Massen werden mit Alkali vorbehandelte *tierische Abfälle*, wie *Leder, Häute, Hufe, Horn, Knochen* u. dergleichen mit *Bitumen* innig vermengt, das vorher zweckmäßig mit *Petroleumrückständen, tierischem Fett, Leim* oder *leimgebenden Substanzen* u. *Schwefel* auf höhere Temperatur erhitzt wurde. Die so erhaltene M. wird in beliebige Formen gebracht oder zu Bahnen gepreßt oder direkt als Isolations- oder Bekleidungs-material verwendet. Um die M. feuersicher zu machen, wird ihr im Bedarfsfalle zinnsaures Natrium zugesetzt.

Kl. 40a. Nr. 197044 vom 7/2. 1906. [4/4. 1908].

William George Rumbold und George Patchin, London, *Verfahren zum Auslaugen von Zink und anderen Metallen, wie Kupfer, Cadmium, Mangan, Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon, Blei, Wismut und Zinn aus oxydischen oder gerösteten Erzen mittels Schwefelsäure und Ferrisulfats*. Dieses Verf. zum Auslaugen von Zink und anderen Metallen, wie Kupfer, Cadmium, Mangan, Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon, Blei, Wismut und Zinn aus oxydischen oder gerösteten Erzen mittels Schwefelsäure und Ferrisulfats besteht darin, daß zu der bekannten Lsg. von Schwefelsäure und Ferrisulfat Chlornatrium hinzugefügt wird, so daß ungefähr eine Lsg. aus 1% Ferrisulfat, 15 Gew.-% gewöhnlicher Schwefelsäure, 83 Gew.-% W. und 1 Gew.-% Chlornatrium entsteht, und daß man einen Teil dieser Lsg. fortgesetzt über zerkleinerte Erzmengen in verschiedenen Behältern leitet, bis sie mit den gelösten Metallen gesättigt ist, wobei die gegenüber der vielen Schwefelsäure verhältnismäßig kleine Menge Ferrisulfat ständig zersetzt und erneuert wird, bis alle freie S. neutralisiert worden ist, worauf die gesättigte Lsg. dann in beliebiger Weise zwecks Gewinnung der gel. Metalle behandelt wird.

Kl. 40c. Nr. 197233 vom 22/4. 1906. [9/4. 1908].

Otto Frick, Saltsjöbaden, Schweden, *Verfahren und Einrichtung zur Reduktion und Schmelzung von Oxyden u. dgl. mittels kombinierter elektrischer Heizung in einer schachtartigen Ofenanlage*. Um dem verschiedenen Leitvermögen des zu behandelnden Gutes Rechnung zu tragen, findet nach dem vorliegenden Verfahren die Erhitzung des zu behandelnden Gutes mittels kombinierter elektrischer Heizung in einer schachtartigen Ofenanlage statt, und zwar derart, daß das feste Gemisch von Oxyden u. Reduktionsmitteln im oberen Teil des Ofens durch Widerstandserhitzung mittels eines Elektrodennstromes reduziert, und das reduzierte Gut, nachdem es

selbsttätig in den unteren Teil des Ofens gesunken ist, dort durch Erhitzung mittels eines Induktionsstromes geschmolzen wird.

### Bibliographie.

- Arthus, M.**, Précis de Chimie physiologique. 2. édition, augmentée. Paris 1908. pet. in-8. 433 pg. av. 2 planches coloriées et 111 figures.
- Austerweil, G.**, Untersuchungen über das SCHEELEsche Ätznatronverfahren. Zürich 1906. 8. 73 SS.
- Baker, M. N.**, Potable Water and Methods of detecting Impurities. New-York 1906. 8. 108 pg. cloth. Mark 2,50.
- Bang, I.**, Methode der Zuckerbestimmung. Berlin 1908. kl. 8. 4 pg. auf Karton. Mark 0,50.
- Cadot, A.**, et **Boulgaret, P.**, Leçons de Chimie à l'usage des classes préparatoires aux écoles du gouvernement. Fascicule 3: Oxygène; soufre. Paris 1908. 8. av. figures. Mark 3,50.
- Castellaneta, E.**, Nozioni di Chimica generale per gli studenti universitari. Chimica organica. 3. edizioni. 2. ristampa. Napoli 1907. 8. 57 pg. Mark 1,80.
- Kissling, B.**, Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung. Gedrängte Schilderung des Gesamtgebietes der Erdölindustrie. Halle 1908. 8. mit 30 Figuren. Mark 4,50.
- Koenig, A.**, Die Oxydation des Stickstoffes im gekühlten Hochspannungsbogen bei Minderdruck. Halle 1908. 8. mit 8 Figuren. Mark 3.
- Loewenhardt, E.**, Proben aus einem Leitfaden für das chemische Praktikum. Halle 1907. 4. 31 SS.
- Meyer, K.**, **Brüsch, W.**, u. **Müller, J.**, Beschreibung der Lehrzimmer für Physik und Chemie im Neubau des Johanneums zu Lübeck. Lübeck 1907. 4. 48 SS.
- Momber, W.**, Der Dampf in der chemischen Technik. Halle 1908. 8. mit 26 Figuren. Mark 3,60.
- Peters, F.**, Thermoelemente und Thermosäulen; ihre Herstellung und Anwendung. Halle 1908. gr. 8. mit 192 Figuren. Mark 10.
- Petersen, J.**, Kemi for Gymnasiet. Odense 1907. 8. 164 pg. Gebunden. Mark 4,20.
- Post, J.**, Chemisch-technische Analyse. Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe, für Handel und Unterricht. 3., vermehrte und verbesserte Auflage, herausgegeben von **B. Neumann**. (2 Bände in 8 Heften.) Band I. Heft 4: Anorganische Säuren, Soda, Salpeter, Brom, Chlor, Kalisalze, Tonerde u. s. w., von **H. BENEDICT**, **W. KOCH** u. a. Braunschweig 1908. gr. 8. SS. 29 u. 815–974 mit Figuren. Mark 4,20.  
Band I, jetzt vollständig, 1003 SS. mit 218 Figuren. M. 23,50.
- Schulte im Hofe, A.**, Die Kakaofermentation und die Verarbeitung des Kakaos von der Ernte bis zum Versand, sowie Kaffee- und Tabakfermentationsstudien. Berlin 1908. gr. 8. 35 SS. Mark 2.
- Smith, E. F.**, Electro-Analysis. 4. edition, enlarged. Philadelphia 1907. 8. 8 and 336 pg. with 42 figures. leather. Mark 12,50.
- Vorträge über moderne Chemie für Ingenieure**, gehalten im Österr. Ingenieur- u. Architektenverein in Wien (von **W. Ostwald**, **J. H. van't Hoff**, **W. Nernst**, **J. M. Eder** u. a.). Wien 1908. 8. V u. 256 SS. mit Figuren. Mark 5.