

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 9.

4. März.

Apparate.

H. Schaumann, *Aufklappbares Schutzgehäuse für Präzisionssäulenwagen*. Das durch Patente geschützte Schutzgehäuse besteht aus einem auf dem Tisch mittels Schrauben zu befestigenden oder an der Wand an Haken aufzuhängenden Teil u. einem nach oben um ein Scharnier aufklappbaren Teil. Im unteren Teil sind Schubladen oder Fächer, über diesen ist eine herausziehbare Platte eingefügt, die zum Auflegen von Gegenständen dient. Bei Analysenwagen empfiehlt es sich, diese mit dem allgemein üblichen Schutzkasten in das Schutzgehäuse hineinzusetzen. Letzteres kann entweder aus Holz oder aus in Metallrippen eingelassenen Glasscheiben hergestellt werden. (Chem.-Ztg. 32. 89. 25/1.) HEIDUSCHKA.

Heinrich Leiser, *Automatische Abmeßvorrichtungen für Titrationsanlagen*. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1564—66. — C. 1907. II. 769.) BLOCH.

Philip Blackman, *Verbesserter Apparat zur Bestimmung von Molekulargewichten*. (Journ. of Physical. Chem. 11. 681—89. Dezember 1907. East London College. — C. 1906. II. 581.) FRANZ.

Philip Blackman, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten*. (II. Mitteilung.) Der kürzlich (S. 581) beschriebene App. kann vereinfacht werden, indem man ein zylindrisches Gefäß mit luftdicht schließendem Stopfen anwendet, in das man als Manometer ein capillares U-Rohr bringt. Das eine Ende des U-Rohres ist zugeschmolzen, während das andere durch einen Quecksilbertropfen abgesperrt wird. Vor dem Einbringen der Substanz gießt man noch einige cem Quecksilber in das Gefäß, welche die Dichtung des Verschlusses bewirken sollen, und bindet den Stopfen fest zu. Die Graduierung des Manometers muß genügend deutlich sein, um durch die Wandung des Bades genaue Ablesungen zuzulassen. Es kann vielleicht vorteilhaft sein, die Capillare beiderseits offen anzuwenden, es müßten dann 2 Quecksilbertropfen eingefüllt werden. (Chem. News 97. 27. 17/1.) FRANZ.

F. Hirschson, *Verbesserungen an elektrischen Pyrometern*. Vf. beschreibt ein neues Pyrometer, bis 1300° verwendbar, in welchem an Stelle von Platin in den Thermoelementen ein Kohlenrohr enthalten ist, in welchem ein starker Nickeldraht durch ein dünnes Porzellanrohr isoliert liegt. Nur am untersten Ende ist durch eine Verschraubung der Kontakt zwischen den beiden Komponenten hergestellt. Das Element ist in ein Quarzrohr montiert zum Abschluß der Luft. Auch ein *Registriergalvanometer* beschreibt Vf. eingehend. Die App. baut die Firma PAUL BRAUN & Co., Berlin N 58, Gaudystraße 8. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 622—26. 1/12. 1907.) BRAHM.

Frederic E. Ives, *Ein Farbfiltercolorimeter*. Vf. beschreibt eine Abänderung XII. 1. 54

des früher besprochenen Colorimeters (Journ. Franklin Inst. 164. 47; C. 1907. II. 838), bei welchem die von einem Spektrum durch Schlitze ausgeschnittenen farbigen Lichter durch farbige Filter, die genau nach dem Spektrum definiert sind, ersetzt werden u. durch konvexe, auf einem drehbaren Bade montierte Linsen optisch vereinigt werden können. (Journ. Franklin Inst. 164. 421—23. Dez. [7/11.] 1907.)

MEUSSER.

F. H. von Keller, *Eine neue Form der Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe*. Vf. beschreibt eine automatische Zündung für die Quecksilberlampe nach Art der Hochspannungstoßmethode. Wesentlich für die Einrichtung ist der im Nebenschluß liegende „Shifter“, eine horizontal gelagerte Glasröhre, deren Boden durch eine Einbuchtung unterbrochen u. mit Hg bedeckt ist. Bei gewöhnlicher Stellung sind zwei Platindrähte durch das Quecksilber verbunden. Gleich nach Stromschluß wird aber die Röhre durch magnetische Induktion um ihre Längsachse gedreht u. der Quecksilbererschluß unterbrochen. Vgl. über die weiteren Einzelheiten das Original. (Journ. Franklin Inst. 164. 393—406. Dez. [16/10.] 1907.)

MEUSSER.

Sidersky, *Neuer Polarisationsapparat von Pellin*. Vf. beschreibt einen Polarisationsapp., dessen Gesichtsfeld durch entsprechend geschnittene Nicols konzentrische Kreise zeigt, welche bei Nullstellung gleichmäßig gefärbt, während sie sonst verschieden hell und dunkel erscheinen. Der App. gestattet sehr genaues und bequemes Arbeiten. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 14—15. 15/1.)

DITTRICH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Kurbatow, *Die Bedeutung der atomistischen Hypothese*. Die rein spekulativen Betrachtungen des Vf. lassen sich kurz nicht wiedergeben. Übrigens bestehen sie fast ausschließlich in einer ausführlichen Motivierung des Vorschlages des Vf., die *Schmelztemperatur beim Nulldruck* als eine Vergleichstemperatur für feste Stoffe einzuführen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1181—1218. 2/2. Petersburg. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

T. H. Laby, *Landolts Versuche über Gewichtsänderungen bei chemischen Umsetzungen*. LANDOLTS zweite einschlägige Veröffentlichung (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 266; C. 1906. I. 1131) wird ausführlich diskutiert. Bei den blinden Verss. u. bei den Verss., wo nur ein Salz in W. gel. wird, tritt ebenso oft Gewinn als Verlust an Gewicht ein. Bei den Verss., bei denen es sich um wirkliche chemische Rkk. handelt, tritt bis auf einen Fall stets Verlust ein; der Verlust ist der reagierenden Menge ungefähr proportional.

19 blinde Verss. liegen vor, 8 zeigen einen Gewinn an Gewicht, 11 einen Verlust; totale Gesamtänderung $-0,040$ mg; im Mittel pro Vers. $-0,002$ mg. Beim Auflösen von Substanz tritt 6mal Zunahme, 7mal Abnahme ein; Totaländerung $+0,017$ mg; im Mittel pro Vers. $+0,001$ mg. In diesen 32 Verss. ist also kein systematischer Fehler zu bemerken; Gesamtänderung $-0,023$ mg; im Mittel pro Vers. $-0,0007$ mg! Bei Verss. mit chemischen Rkk. ist die mittlere Änderung 8mal so groß, $-0,056$ mg!

Entweder hat die Reaktionswärme Gewichtsveränderungen des Glases zur Folge, oder es findet eine tatsächliche Gewichtsveränderung statt. LANDOLT hat in 4 blinden Verss. die Gefäße auf $30-40^{\circ}$ erhitzt; mittlere Änderung $\pm 0,000$ mg. Also fällt die erste Erklärung fort. Bei den Verss. mit Silbersalz ist die Gewichtsänderung auf $351,5$ g Ag $-0,742$ mg! Die Unsicherheit eines einzelnen Vers. schätzt der Vf. nach der Versuchsreihe mit Lsgg. zu $\pm 0,02$ mg. Berücksichtigt man das, so wird

der Unterschied zwischen dem für jeden Vers. berechneten und gefundenen Gewichtsverlust nicht allzu stark. Der Vf. akzeptiert LANDOLTS Annahme, daß manche Rkk. von Gewichtsverlusten begleitet sind, u. daß Substanz durch die Glaswand entweicht. (Chem. News 97. 1—3. 3/1.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. H. Büchner, *Zur Frage von den falschen Gleichgewichten*. Bringt man Magnesiumcarbonat mit Kaliumbicarbonat in wss. Lsg. zusammen, so entsteht ein wl. Doppelsalz, und der Kaliumgehalt der Lsg. nimmt ab. Übergießt man andererseits das Doppelsalz mit W., so erhält man eine partielle Spaltung, doch sollen nach den Angaben von ENGEL (Ann. Chim. et Phys. (6) 7. 260; C. 1886) die in diesen Fällen entstehenden Lösungen nicht identisch sein, obwohl nach der Phasenregel deren Zus. bei Anwesenheit von 3 Bodenkörpern u. konstanter Temperatur eindeutig bestimmt sein sollte. Es scheint also ein sogenanntes falsches Gleichgewicht zu existieren. Genaue Verss. des Vfs. zeigen jedoch, daß das nicht der Fall ist, sondern daß man der Theorie entsprechend wirklich zu gleich zusammengesetzten Lsgg. gelangt. Die Annahme eines falschen Gleichgewichtes ist also hier wie in den bekannten Verss. BODENSTEINS durch Versuchsfehler erklärt, doch ist es prinzipiell nicht ohne weiteres statthaft, das Ausbleiben einer Rk., wie z. B. der Vereinigung von Wasserstoff u. Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, durch die Langsamkeit der Vereinigung zu erklären. DUHEM hat mit Recht darauf hingewiesen, daß sich solche falsche Gleichgewichte mit gewissen Annahmen auch thermodynamisch ableiten lassen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 63—64. 7/2. [20/1.] Anorgan. Chem. Lab. der Univ. Amsterdam.) SACKUR.

Harald Lunden, *Hydrolyse der Salze schwacher Säuren und schwacher Basen und ihre Änderung mit der Temperatur*. (Ztschr. f. physik. Ch. 54. 532; C. 1906. I. 1014; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 18. 1; C. 1907. I. 605; Journ. de Chim. physique 5. 145; C. 1907. I. 1801; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 23. 1; C. 1907. II. 1400.) Die *elektrolytischen Dissoziationskonstanten* von SS. oder Basen, deren *K.* zwischen 10^{-7} und 10^{-10} gelegen, müssen durch Best. der Hydrolyse (aus Leitfähigkeitsdaten) eines Salzes derselben mit einer schwachen S., bezw. Base, deren *K.* bekannt ist, ermittelt werden, da die anderen Methoden (Best. der Leitfähigkeit der betreffenden S. oder Base, Best. der Hydrolyse des Na-Salzes, bezw. Chlorids) hier nicht ausreichen.

Ammoniak: $K_b \times 10^6$ (aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg.) bei 10° 1,63, 15° 1,71, 25° 1,87, 40° 1,93, 50° 1,96. — *Essigsäure* (aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg.): $K_a \times 10^6$ bei 10° 1,83, 15° 1,85, 25° 1,86, 40° 1,80, 50° 1,74. — *Borsäure*: $K_a \times 10^{10}$ (aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg. des Na- und der des NH_4 -Salzes) bei 15° 5,48, 25° 6,62, 40° 8,49; Beweglichkeit des Anions, $\text{H}_2\text{BO}_3'$, bei 15° 29,0, 25° 36,8, 40° 49,7; A_∞ (für $\text{H}_2\text{BO}_3'$) = $18,5 + 0,6471 t + 0,00328 t^2$. Überschüssige freie Borsäure hat auf die Leitfähigkeit selbst keinen Einfluß, drängt aber die B. von Na_2HBO_3 bei der Hydrolyse des *Natriumborats*, $\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{BO}_3$, zurück. In äquimolekularen Lsgg. von $\text{H}_3\text{O}_3\text{B}$ und H_4NOH ist dagegen nur ein *Ammoniumborat*, $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{BO}_3$, vorhanden. — *Pyridin*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. $K_b \cdot 10^6$, aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg. des *Chlorhydrats* $\{A_\rho = A_{25^\circ} [1 + 0,0207 (t^\circ - 25) + 0,000055 (t^\circ - 25)^2]$; $A_{25^\circ} = 118,6$, wenn $v = \infty$ und der des *Acetats*: bei 10° 1,06, 15° 1,41, 25° 2,28, 40° 4,25, 50° 6,19. Beweglichkeit des Kations, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$, bei 10° 29,1, 15° 33,4, 25° 43,1, 40° 58,7, 50° 69,2. A_∞ (für $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$) = $20,0 + 0,8760 t + 0,00208 t^2$. — *p-Nitrophenol*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2\cdot\text{OH}$. $K_a \cdot 10^8$, aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg. desselben und der des *Natriumsalzes* $\{A_\rho = A_{25^\circ} [1 + 0,02200 (t^\circ - 25) + 0,000083 (t^\circ - 25)^2]$; $A_{25^\circ} = 84,83$, wenn $v = \infty$ }; bei 10° 4,46, 15° 5,22, 25° 6,97, 40° 10,2, 50° 12,7. Beweglichkeit des Anions, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2\cdot\text{O}'$, bei 10° 23,1, bei 15° 26,3,

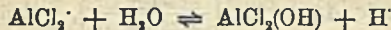
25° 33,7, 40° 45,4, 50° 53,3. A_{∞} (für $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot O'$) = 16,55 + 0,6301 t + 0,00208 t^2 . Die von FRIEDENTHAL u. SALM (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 488; C. 1907. I. 1456) zur Best. der K von p -Nitrophenol u. anderen Indicatoren angewendete Methode ist nach Vf. nicht korrekt, da die Lagg. hierbei nicht die reine, sondern die teilweise neutralisierte S. (bez. Base) enthalten. — α, α', γ -Trimethylpyridin. $K_a \cdot 10^7$, aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg. desselben und der des Chlorhydrats [$A_{25} = A_{20} [1 + 0,02066 (t - 25) + 0,000060 (t - 25)^2]$; $A_{25} = 108,9$, wenn $v = \infty$]: bei 10° 1,22, 15° 1,42, 25° 2,05, 40° 3,05, 50° 3,75. Beweglichkeit des Kations, $C_6H_3(CH_3)_3NH^+$, bei 10° 22,2, 15° 25,7, 25° 33,4, 40° 45,8, 50° 54,0. A_{∞} [für $C_6H_3(CH_3)_3NH^+$] = 15,3 + 0,6668 t + 0,00208 t^2 . — Vf. bestimmte weiter die Hydrolyse des Salzes von α, α', γ -Trimethylpyridin mit p -Nitrophenol aus Leitfähigkeitsdaten u. berechnete daraus in guter Übereinstimmung mit den Werten anderer das Produkt der Konzentration der Ionen des Wassers, $K_w \cdot 10^{14}$: bei 10° 0,31, 15° 0,46, 25° 1,05, 40° 2,94, 50° 5,17.

Aus den $K.K.$ und der Hydrolyse hat Vf. weiterhin die Dissoziations- (q_a) und Neutralisationswärme (q_n) berechnet. Ammoniak: $q_a = (-2608 + 58,05 t)$ cal; bei 45° ist $q_a = 0$ (K_b hat also bei 45° ein Maximum), bei 20° -1447 (aus den Zahlen von MOORE [Journ. Chem. Soc. London 91. 1382; C. 1907. II. 1490] berechnet, -1420) cal. (Diese q_a enthalten neben der Ionisations- auch die Hydratationswärme.) Die nach MOORE sehr große, negative Ionisationswärme des Mol. NH_4OH ist mit der Hypothese von ABEGG u. HANTZSCH über die Thermoneutralität zwischen dem nicht dissoziierten Mol. und seinen Ionen nicht in Übereinstimmung. q_n bei 15° 12310, 25° 12410 cal; $d q_a / d t = + 58,1$; $d q_n / d t = + 6,1$. — Essigsäure: $q_a = (-675 + 31,5 t)$ cal; bei 22° ist $q_a = 0$. q_n bei 15° 13840, 25° 13690 cal. $d q_a / d t = + 31,5$; $d q_n / d t = - 20,5$. — Borsäure. Neutralisiert mit NH_3 . $q_n = (11440 - 37,8 t)$ cal. q_a bei 15° -3170, 25° -3080 cal. $d q_a / d t = + 14,2$; $d q_n / d t$ (mit NH_3) = + 20,2, (mit starken Basen) = - 37,8. — Pyridin. Neutralisiert mit Essigsäure, $q_n = (6037 - 14,5 t)$ cal. q_a bei 15° -8230, 25° -7900) cal. $d q_a / d t = + 37,5$; $d q_n / d t$ (mit Essigsäure) = 17,0, (mit starken SS.) = - 14,5. — p -Nitrophenol. $q_a = (-5368 + 20,97 t)$ cal. q_n bei 15° 8990, 25° 8730 cal. $d q_a / d t = + 21,0$; $d q_n / d t = - 31,0$. — α, α', γ -Trimethylpyridin: $q_a = (-7441 + 77,16 t)$ cal. q_n bei 15° 7760, 25° 8060. $d q_a / d t = + 77,2$; $d q_n / d t = + 25,2$, (neutralisiert p -Nitrophenol) = + 9,2. — Wasser: $q_a = (-15426 + 88,90 t)$ cal; q_a bei 18° 13830; das Mittel aus diesem Wert und den calorimetrischen ($q_a = - 14695 + 52,0 t$) Bestat. von THOMSEN u. von WORMANN bei 18° 13780. $d q_a / d t$ (nach den Bestat. des Vfs.) = + 89, (nach den calorimetrischen Bestat.) = + 52. Die Dissoziationswärme wächst hier in allen Fällen mit der Temperatur. Vf. schließt daraus, daß bei schwachen Elektrolyten die spezifische Wärme der gel. Mol. größer als die der Ionen ist, oder daß der innere Druck einer Lsg. nicht dissoziierter Mol. kleiner ist als der der Ionenlg. (Journ. de Chim. physique 5. 574-608. 31/12. [Aug.] 1907. Stockholm. Phys.-chem. Lab. des NOBEL-Instituts.)

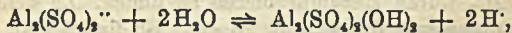
GROSCHUFF.

Henry George Denham, Die elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse von Salzen. Die Hydrolyse in Salzlsgg. wurde mit Hilfe der Wasserstoffelektrode (WILSMORE, Ztschr. f. physik. Ch. 35. 296; C. 1900. II. 1170) gemessen, indem die EMK. des Elements, $PtH_2 | \text{Salzlg.} | \text{gesättigte } NH_4NO_3\text{-Lsg.} | \text{Kalomelektrode}$, bestimmt, und aus dieser die Wasserstoffionenkonzentration berechnet wurde. Die Methode ist sehr geeignet für Unterss. in sehr verd. Lsgg., da sie noch eine Konzentration der Wasserstoffionen von $0,3 \times 10^{-6}$ nachzuweisen gestattet, versagt aber überall da, wo Reduktionen eintreten können. Die Einschaltung der NH_4NO_3 -Lsg. dient zur Eliminierung der Flüssigkeitspotentiale (ABEGG, CUMMING, Ztschr.

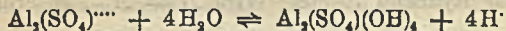
f. Elektrochem. 13. 17; C. 1907. I. 524). Die Versuchstemperatur war 25°. — Die hydrolytische Konstante des *Anilinchlorhydrats* wurde zu $k \times 10^4 = 0,216$ nach der Gleichung für die einstufige Hydrolyse berechnet. Diese Konstante ist nicht unabhängig von der Temperatur, und zwar weil die Dissoziationskonstante des Aniliniumhydroxyds von der Temperatur abhängig ist; aus der bei 25 und 60° (WALKER, ASTON, Journ. Chem. Soc. London 67. 576) bestimmten hydrolytischen Konstanten berechnet sich nach der VAN'T HOFFSchen Gleichung die scheinbare Dissoziationswärme des Aniliniumhydroxyds zu 2860 Cal. — Für *Ammoniumchlorid* wurde $k \times 10^9 = 0,31$ gefunden, so daß das Ammoniak als Base 70000mal so stark wie das Anilin ist. — Die Unters. des grünen und blauen *Chromchlorids* ergibt Übereinstimmung mit den Resultaten BJERREUMS (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 581; C. 1907. II. 1482): in der Lsg. des grünen Salzes erfolgt eine sehr schnelle Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration durch Umwandlung in das blaue Salz. In der Lsg. des letzteren ist $k \times 10^9 = 0,12$ berechnet nach der Formel für die einstufige Hydrolyse; geringe Schwankungen des Wertes liegen weit unter den Differenzen der Werte für die zweistufige Hydrolyse. Verläuft also ohne Zweifel die Hauptrk. nach: $\text{CrCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrCl}_2(\text{OH}) + \text{H}^+$, so wird wahrscheinlich auch das Salz $\text{CrCl}(\text{OH})_2$ gebildet nach: $\text{CrCl}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrCl}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$. Die Hydrolyse des *Aluminiumchlorids* erfolgt nach der Gleichung:



mit $k \times 10^4 = 0,51$, woraus folgt, daß Aluminium 1,6mal so basisch ist wie Chrom. — Beim *Aluminiumsulfat* liegt einstufige Hydrolyse vor:

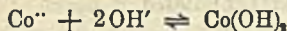


mit zunehmender Verdünnung kommt aber auch die zweistufige:



zur Geltung. — *Thallosulfat* wird nach: $\text{Th}^{++} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})$ mit $k \times 10^9 = 0,16$ hydrolysiert.

Die Salze des Ni, Co, Zn, Mg, Ce und Th zeigen in ihren Lsgg. einen mit der Zeit wechselnden Grad von Hydrolyse, was wohl so zu erklären ist, daß bei der Hydrolyse dieser Salze heterogene Systeme auftreten können, wenn das Hydroxyd oder das basische Salz als Kolloide vorliegen. — *Nickelsulfat* wird stärker hydrolysiert als *Kobaltsulfat*: $\text{Ni}^{++} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$ mit $k \times 10^{12} = 0,11$, und:



mit $k \times 10^{14} = 0,44$; in beiden Fällen läßt sich eine Konstante berechnen, welche nach der Gleichung der einstufigen Hydrolyse der dreiwertigen Sulfate gefunden wird, welcher aber die theoretische Grundlage fehlt. — *Nickelchlorid* wird nach: $\text{NiCl}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiCl}(\text{OH})$ mit $k \times 10^5 = 0,30$ hydrolysiert. — Bei den anderen untersuchten Salzen konnte eine Einstellung des Gleichgewichts der Wasserstoffionenkonzentration nicht erzielt werden. (Proceedings Chem. Soc. 23 260–61. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 41–63. Januar 1908. Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab. of Physical and Elektro-Chem.) FRANZ.

B. Springfeldt, *Die Elektrochemie im Jahre 1907*. Die kurz referierten Arbeiten finden sich fast ausnahmslos im C. 1907. I. u. II. Erwähnt seien Beobachtungen von R. v. HASSLINGER (Monatshefte f. Chemie 28. 173), daß *Graphit* anfangs einen positiven, später einen negativen Temperaturkoeffizienten hat, geschmolzener *Schwefel* Polarisationserscheinungen zeigt und als ionisierendes Solvens dienen kann, *Jod*, *Silbersulfid*, *Kupfersulfid* und *Eisenoxyduloxyd*, je nach der Temperatur, metallisch

oder elektrolytisch leiten. HUSSLINGER schließt, daß beide Arten Leitfähigkeit gleich sind. Auch in Metallen sollen Ionen gleicher Art, nur mit anderer Ladung, wandern. — Die zusammenfassende Arbeit berücksichtigt in erster Linie die Elektroanalyse, speziell die elektroanalytischen Schnellmethoden. (Elektrochem. Ztschr. 14. 206—10. Januar.) W. A. ROTH-Greifswald.

Maurice Prud'homme, *Über Halbelektrolyte*. (Cf. Ztschr. f. Elektrochem. 13. 471; C. 1907. II. 1377.) Bedeutet γ den Dissoziationsgrad, so gilt für Essigsäure und für Ammoniak angenähert die Gleichung: $\text{Log} \left(\frac{1}{1-\gamma} \right) = a \sqrt{v}$. Innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes (für Essigsäure $v = 2-200$, für Ammoniak $v = 3,33-100$) gilt die Formel: $\gamma = k \sqrt{v}$, also kann man innerhalb dieser Grenzen schreiben: $\gamma = \text{Konst.} \log \left(\frac{1}{1-\gamma} \right)$. Der Wert der Konstanten ist für beide Halbelektrolyte der gleiche, er nimmt von $v = 50-10000$ um 14—15% ab. Die Dissoziationsgrade der beiden Körper verhalten sich also wie die Logarithmen der Ausdrücke: $\frac{1}{1-\gamma}$. Ähnliches gilt für alle schwachen Elektrolyte. Die Gleichung: $A = \text{Konst.} \times A_\infty \times \log \left(\frac{A_\infty}{A_\infty - A} \right)$, wobei man für die Konstante den für Essigsäure gefundenen Wert einzusetzen hat, wenn es sich um eine S. handelt, hingegen den für Ammoniak gefundenen, wenn es sich um eine Base handelt, gestattet, A_∞ durch Herumprobieren zu finden. Zu dem Zweck berechnet der Vf. die Konstantenwerte für $v = 8, 16$ etc. So findet man A_∞ für Propionsäure zu 360,5, für Ameisensäure 1260, für Rechtsweinsäure 2560, für Methyl-diäthylamin 630, für Hydrazin 70 etc. Wird $A = A_\infty$, so erhält jene Konstante den Wert: $\frac{1}{\log A_\infty}$. Für ähnlich konstituierte Körper erhält man ähnliche Werte für A_∞ . Solange der Dissoziationsgrad gering ist, verhalten sich für zwei Halbelektrolyte die molekularen Leitvermögen wie ihre Grenzwerte. Diese Beziehung erleichtert das Auffinden der Grenzwerte. Der Vf. bemerkt, daß sich die von ihm für Essigsäure und Ammoniak benutzten Werte ($A_\infty = 364$, bzw. 238,4) auf 18°, die für die anderen Substanzen benutzten auf 25° beziehen. Die für 18° geltenden Werte für A_∞ weichen nur wenig von diesen ab. (Journ. de Chim. physique 5. 497—510. 30/11. [11/9.] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Dumanski, *Über die Leitfähigkeit der Elektrolyte in wässrigen Lösungen von Gelatine*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1379—1391. 2/2. — C. 1907. II. 1725.) V. ZAWIDZKI.

Witold Broniewski, *Elektrischer Widerstand und Ausdehnung der Metalle*. 3. Abhandlung. (Forts. von Journ. de Chim. physique 4. 285 u. 5. 57; C. 1906. II. 657 u. 1907. I. 1523.) Bei den mehratomigen Metallen wird der elektrische Widerstand nur durch die Änderung des Raumes zwischen den Molekülen (molekulares Kovolumen) beeinflußt; der Raum zwischen den Atomen ist ein Teil des Moleküls. Die polyatomigen Metalle können in zwei Gruppen geteilt werden: 1. Metalle, bei denen der Raum zwischen den Atomen konstant, 2. solche, bei denen er variabel ist. Zur ersten Gruppe gehören die Metalle der Eisengruppe (Fe, Co, Ni). Ihre Dilatation und ihr elektrischer Widerstand wächst schneller als bei den einatomigen Metallen bis zu einer bestimmten kritischen Temperatur (830° bei Fe, 370° bei Ni), bei der diese Metalle dissoziieren und sich den einatomigen

Metallen nähern. Gleichzeitig bemerkt man eine Diskontinuität in der Dilatation, thermoelektrischen Kraft und der spezifischen Wärme. Eine große Zahl von Metallen (Cu, Al, Mg, Pt, Pd, Zn, Ag, Au) zeigen bei niedrigen Temperaturen ähnliche Erscheinungen; wahrscheinlich ändern sie ihre einatomige in eine mehratomige Struktur. Die für Dilatation und elektrischen Widerstand festgestellten Formeln gelten nur oberhalb dieser kritischen Punkte.

Bei den mehratomigen Metallen der zweiten Gruppe (Bi, Sb, Tl, In, As) variiert die Dilatation stärker als bei den einatomigen, aber der elektrische Widerstand folgt der für diese festgestellten Formel. Beim Schmelzen vermindert sich der elektrische Widerstand bei den Metallen (Bi, Sb), welche sich zusammenziehen, vermehrt sich bei denen (Tl), welche sich ausdehnen. Der elektrische Widerstand des metallischen Se und des Te wächst bis zu einer bestimmten Temperatur und vermindert sich dann; er wird wahrscheinlich noch durch andere Faktoren als die Dilatation beeinflusst. Vf. erläutert dies an einem der Literatur entnommenen Zahlenmaterial.

Nach dem Gesetz von MATTHISEN (POGG. Ann. 118. 440 [1863]; 122. 47 [1864]): „Unreine Metalle haben einen dem spezifischen Widerstand umgekehrt proportionalen Temperaturkoeffizienten“, hat Vf. die Grenzen, gegen welche die spezifischen Widerstände der reinen Metalle wahrscheinlich hinneigen (Näheres s. im Original) auf Grund der in der Literatur enthaltenen Daten berechnet. (Journ. de Chim. physique 5. 609—35. 31/12. [Juli] 1907. Nancy.) GROSCHUFF.

F. Müller, *Über den Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Durchschlagspannung bei Induktorentladungen*. Vf. hatte die bei Induktorentladungen auftretenden Funkenpotentiale unter Anwendung von Elektroden aus verschiedenen Metallen bestimmt. Die betreffenden Messungen führte er durch Vergleich der beobachteten Funkenlängen mit einer parallel eingeschalteten Meßfunkenstrecke, deren Spannungen durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht gleich denjenigen bei statischen Entladungen gemacht wurden. Es ergab sich, daß die Spannungskurven der Induktorentladungen nur bis zu einem individuellen Maximalwert der Funkenlänge mit der Spannungskurve bei statischen Entladungen zusammenfallen. Über diesen Maximalwert der Funkenlänge hinaus verlaufen sie oberhalb der Spannungskurve bei statischen Entladungen, wobei ihre Steigung in der Reihenfolge vom Sn nach Sb, Al, Bi, Pb, Fe, Zn, Cd, Messing, Ag, Pt zunimmt. Bei Elektroden aus verschiedenen Metallen übte den größten Einfluß auf die Durchschlagspannung das Metall der Kathode, was Vf. durch B. von Metalldämpfen zu erklären versucht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. Physik. Teil. 267—79. 21/1.) v. ZAWIDZKI.

Elisabeth Légrády, *Über die sogenannten Moserstrahlen*. Bekanntlich besitzen Metalle und eine Reihe von organischen Stoffen, z. B. Terpentinöl, die Fähigkeit, die photographische Platte zu schwärzen, wie zuerst MOSER gefunden hat. Um über die verschiedenen Hypothesen, die zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellt worden sind, Klarheit zu schaffen, stellt die Verfasserin eine größere Anzahl von Verss. an. Reine, getrocknete Gase rufen keine Schwärzung hervor, ebensowenig die Metalle in völlig trockenem Sauerstoff oder Stickstoff. Dagegen tritt die Wrkg. bei den unedlen Metallen ein, wenn Spuren von Feuchtigkeit zugegen sind, und ebenso in Wasserstoff, auch wenn dieser trocken ist. Der letzte Vers. beweist, daß die Schwärzung nicht auf der B. von Wasserstoffsperoxyd beruhen kann, vielmehr muß den Metallen die Fähigkeit zugesprochen werden, Wasserstoff zu ionisieren u. dadurch auf die Platte zu wirken, sowohl wenn sie den Wasserstoff aus Wasserdampf entwickeln, wie in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff. Eine direkte Strahlung der Metalle findet nicht statt, wie Verss. mit zwischengeschobenen

Glimmerblättchen beweisen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 60—67. Februar 1908. [15/9. 1907.] Budapest. 2. Chem. Inst. der Univ.)
SACKUR.

A. Werner, *Das photographische Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen* (vgl. S. 326). Unter dem photographischen Reziprozitätsgesetz versteht man das Gesetz, daß die Schwärzung der Bromsilbergelatine der auffallenden Lichtmenge proportional ist. Das Gesetz gilt jedoch nicht streng, sondern die Bromsilbergelatine nutzt die auffallende Lichtintensität um so schlechter aus, je langsamer diese auffällt. Nach SCHWARZSCHILD entsprechen gleiche Schwärzungen gleichen Produkten $I \cdot t \cdot \vartheta$, wenn ϑ eine Konstante bedeutet, die allerdings für gewöhnliche Platten nahezu 1 ist. Der Vf. untersucht die Gültigkeit dieser Beziehung und die Zahlenwerte für ϑ für eine Reihe von sensibilisierten Platten und erhält Werte, die bei den verschiedenen Platten zwischen 0,85 und 0,78 schwanken. Als Lichtquelle diente das durch ein Gelbfilter hindurchgehende Licht einer Osmiumlampe, die Schwärzung wurde colorimetrisch gemessen. Für Platten derselben Packung ist ϑ eine Konstante, doch hängt ihr Wert von dem Alter der Platten und der Beschaffenheit der Emulsion ab. Mit wachsender Temperatur des Entwicklers nimmt ϑ bedeutend ab, ebenso mit der Dauer der Entwicklung. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 25—29. Jan. 1908. [15/8. 1907.] Kiel. Physik. Inst.)
SACKUR.

Max Trautz, *Über die Herstellbarkeit photochemischer Systeme, die bis auf unmeßbar kleine Größen 2. Ordnung homogen sind*. Da die Lichtintensität im Inneren einer Lsg. mit wachsender Schichtdicke abnimmt, und die photochemische Wrkg. der Absorption proportional ist, so ist eine bestrahlte Lsg. photochemisch stets inhomogen. Der Vf. zeigt durch theoretische Betrachtungen, daß sich Lsgg. nach 2 Methoden nahezu homogen machen lassen, nämlich erstens durch Doppelbeleuchtung von beiden Seiten und zweitens mit Hilfe von konvergentem Licht. Die Einzelheiten der Überlegungen müssen im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 29—33. Jan. 1908. [11/9. 1907.] Freiburg i. B. Physik.-Chem. Inst.)
SACKUR.

H. Kayser, *Zur Hypothese der geschichteten Struktur der Bogenflamme*. PUCCIANTI hat (Nuovo Cimento [5] 14. 14) einige Einwände gegen die Arbeit von KAYSER u. LI FO KI (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 181; C. 1907. II. 371) erhoben. Der Vf. sucht den Nachweis zu führen, daß dieselben unberechtigt sind, und daß auch die Aufnahmen von PUCCIANTI im Einklang mit den Anschauungen des Vfs. und nicht mit denen von LENARD stehen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 68—71. Febr. 1908. [14/12. 1907.] Bonn.)
SACKUR.

Charles Henry, *Spektrophotometrie, Viscosimetrie und elektrische Ladung der Lösungen*. Bei der spektrophotometrischen Beobachtung des Einflusses kleiner Mengen von Chlorwasser auf Lsgg. von *Methylenblau* (kolloidal), von *Auramin* und *Ponceau* zeigt sich, daß Cl in kleinen Mengen die unreinen Farben lebhafter macht, in großen Mengen hingegen die Intensität der hauptsächlichsten Wellenlängen vermindert, indem sich die ursprüngliche Farbe nach den Wellenlängen hin, welche die geringste Intensität in der ursprünglichen Farbe hatten, verschiebt. Diese Aufhellung durch Chlorwasser beruht nach dem Vf. auf dem Auftreten von Partikeln, deren Dimensionen kleiner als die Wellenlängen sind. Eine Reihe von Farbstoffen, deren Viscositäten durch SS. wachsen, während ihre Aggregate an Volumen zunehmen, gibt negativ geladene Lsgg., andere, deren Viscositäten unter Abnahme

des Volumens ihrer Aggregate größer werden, geben positive Lsgg. Die spektrophotometrisch nachweisbaren Veränderungen der Größe der Molekularaggregate lassen sich durch Viscositätsmessungen bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1415—17. [30/12.* 1907.])
LÖB.

Iwan Teletow, *Katalytische Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen: Vergleich der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds an Platinblechen mit der Kolloidkatalyse.* (Vgl. BREDIG, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 581; C. 1906. II. 1039) Nach der Theorie von NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 52; C. 1904. I. 853) wird die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen hauptsächlich auf Diffusionsvorgänge zurückgeführt, die sich in einer der festen Phase adhären den Schicht abspielen. Auch heterogene katalytische Rkk. sollen demselben Gesetz unterworfen sein. Vf. hatte sich die Aufgabe gestellt, diesen letzteren Satz experimentell zu prüfen, und zu dem Zwecke unterwarf er die Zers. des Wasserstoffperoxyds durch Platinblech einer eingehenden Unters. Nachdem zunächst festgestellt wurde, daß H_2O_2 durch blankes Platinblech nur sehr langsam zersetzt wird, wurde platinisiertes Platinblech als Katalysator angewandt. Bei konstanter Temperatur, konstanter Platinoberfläche, konstantem Flüssigkeitsvolumen und konstanter Rührgeschwindigkeit verläuft die Zers. des H_2O_2 nach dem Reaktionsgesetz erster Ordnung. Wie kolloidales Platin ist auch Platinblech „vergiftbar“. Eine Behandlung mit konz. h. H_2SO_4 macht es wieder wirksam. Durch Zusätze von Alkali wird die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 in derselben Art und Weise wie bei organischen und anorganischen Fermenten beeinflußt. Kleine Alkalimengen wirken beschleunigend, und diese Beschleunigung geht durch ein Maximum. Zum Unterschied von kolloidalem Platin bleibt aber die Ordnung der Rk. unverändert. — Essigsäurezusätze wirken verzögernd.

Weiter wurde festgestellt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 direkt proportional der Platinoberfläche und umgekehrt proportional dem Volumen der Lsg. ist. Ebenso wie bei heterogenen Rkk. ist sie annähernd proportional der $\frac{2}{3}$ Potenz der Rührgeschwindigkeit. Sonst noch fällt sie mit zunehmendem Abstand des katalysierenden Bleches von dem Rührer. — Ihr Temperaturkoeffizient in dem Intervall 25—55° beträgt 2,8% pro Grad, unterscheidet sich also wesentlich von den von BREDIG (Anorganische Fermente 1901) bei der Kolloidkatalyse gefundenen Werten und stimmt annähernd mit den von BRUNNER (Dissert. 1903) bei der Auflösungs geschwindigkeit der Benzoesäure beobachteten. Auffallend ist es, daß dieser Temperaturkoeffizient ganz in die Größenordnung des Temperaturkoeffizienten der Diffusionskonstante starker Elektrolyte fällt. Vergrößerung der Zähigkeit des Mediums wirkt verzögernd auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 , jedoch bedeutend schwächer als bei der Katalyse mit kolloidalem Platin. Ultramikroskopische Unterss. haben gezeigt, daß dieser Unterschied dadurch bedingt wird, daß die Eigenbewegung der Teilchen des kolloidalen Platins durch Temperatursteigerung vermehrt und durch Erhöhung der Viscosität vermindert wird.

Auf Grund all dieser Daten schließt Vf., daß die katalytische Zers. des Wasserstoffperoxyds durch Platinblech auf einen Diffusionsvorgang, welcher sich in der das feste Platin umgebenden Flüssigkeitsschicht abspielt, zurückzuführen ist. Die Dicke dieser Schicht ist eine Funktion der Rührgeschwindigkeit, der Zähigkeit des Mediums und naturgemäß auch der Temperatur. Für die Temperatur von 25° und die Tourenzahl 250 des Rührers berechnet Vf. aus seinen Verss. die Dicke dieser adhären den Flüssigkeitsschicht zu $\delta = 0,014$ mm; dagegen aus analogen Verss. von HENRI (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 790; C. 1906. I. 7) mit kolloidalem Platin zu $\delta = 0,065$ mm.

Zuletzt hatte Vf. Zersetzungsverss. mit iridiumfreiem Platinblech angestellt,

welche dieselbe Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten wie bei gewöhnlichem Platin ergaben. Solche Bleche zeigten aber eine sehr wechselnde Aktivität. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1358—79. 2/2. Heidelberg. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

H. Lüttke, *Ein Farbgalvanoskop*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (S. 204) Mitteilung einer Reihe weiterer Verwendungen des Galvanoskops. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 10—17. Jan. Altona a. Elbe.)

LEIMBACH.

D. von Hagen, *Ein Apparat zur Demonstration der Beziehungen zwischen Volumen, Druck und Temperatur der Gase*. Ein hohes U-Rohr, einerseits, wo es für die Aufnahme des Gases bestimmt ist, mit einem Glashahn verschließbar, steht durch eine an seiner Biegung angeschmolzene kurze Hahnglasröhre u. einen starken Schlauch mit einem mit Hg gefülltem Gefäß in Verb. und ist von einem weiten Glasmantel umschlossen, durch den man heiße Dämpfe streichen lassen kann. Vf. bestätigt damit die Zustandsgleichung der Gase, die einzelnen Gasgesetze u. leitet die Zustandsgleichung ab. Den App. fertigt die Firma FERD. ERNECKE, Berlin an. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 29—32. Jan. Barmen.)

LEIMBACH.

Gustav Meyer, *Einfacher Nachweis der durch den elektrischen Funken in Luft gebildeten Salpetersäure*. Daß gerade HNO_3 vom elektrischen Funken in Luft gebildet wird, zeigt ein mit alkoh. Diphenylaminlg. gefärbter Streifen Filtrierpapier, weil er an der Durchschlagsstelle des Funkens einen gelben Hof bildet, der am Rande nach längerer Einw. blau wird, analog dem Verhalten von verd. HNO_3 . (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 40. Jan. Görlitz.)

LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

G. Pellini und L. Pegoraro, *Konstitution der Fluorwasserstoffsäure*. (Gaz. chim. ital. 38. I. 1—8. — C. 1907. II. 1386.)

ROTH-Cöthen.

Julius Tafel, *Reduktion von Hydroxylamin an Kupferkathoden*. Durch ein Referat der Chemiker-Zeitung (Chem.-Ztg. 32. 92) über einen Vortrag von HARRISON E. PATTEN könnte der Eindruck hervorgerufen werden, als habe der Vf. bei seinen Unterss. über die Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden die B. von NH_3 übersehen. Vf. hat jedoch nur festgestellt, daß bei den von ihm gewählten Bedingungen (kräftige Ströme u. 50%ig. bis höchstens 20%ig. H_2SO_4) eine Reduktion des Hydroxylamins nicht stattfände. Durch neuere Verss. (S. 597) wird die Beobachtung nicht widerlegt u. nichts an der Tatsache geändert, daß HNO_3 in Ggw. reichlicher Mengen H_2SO_4 an einer Hg-Kathode hauptsächlich Hydroxylamin liefert unter den gleichen Bedingungen, unter denen sie an Kupfer fast völlig zu NH_3 reduziert wird, während fertiges Hydroxylaminsalz andererseits von einer Hg-Kathode langsam weiter reduziert wird, aber an einer Kupferelektrode unangegriffen bleibt. Über den vom Vf. gezogenen Schluß, daß die elektrische Reduktion der Salpetersäure zu NH_3 von Kupferkathoden nicht über das Hydroxylamin führt, sollen weitere Unterss. Aufklärung bringen. (Chem.-Ztg. 32. 135. 8/2. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

Alfred Stock, *Über den Hittorfschen Phosphor; Bemerkungen zu einer Arbeit des Herrn G. Linck* (cf. S. 708). Vf. weist darauf hin, daß er bereits früher gemeinsam mit O. JOHANNSEN (cf. Diss. Berlin 1904) die Beobachtung machte, daß der HITTORFSche Phosphor nicht hexagonal-hemiedrisch, sondern optisch zweiachsig

und wahrscheinlich monoklin sei. Die Darst. dieses P wird sehr verbessert, wenn das Pb, in welchem der P gel. wurde, elektrolytisch entfernt wird. Dann wendet sich Vf. gegen die Unterstellung, das *gelbe Arsen* als „ERDMANNsche Modifikation“ bezeichnet zu haben. Auch die Ansicht von LINCK, das *gelbe Antimon* sei gelbdurchsichtig und regulär krystallisiert, stützt sich nach Vf. nicht auf Literaturangaben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 250—51. 8/2. [23/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Albert Colson, *Über die Umwandlungen der Auflösungen des gelben Phosphors in roten*. Während für die Umwandlung des isolierten weißen P in roten bei 280° der Dampfdruck für die Umwandlungsgeschwindigkeit nach LEMOINE maßgebend ist, tritt in Lsgg. an seine Stelle die molekulare Konzentration oder der osmotische Druck. Beweisend hierfür ist, daß die Umwandlung bei sonst gleichen Bedingungen mit der Temperatur steigt. So verwandelt sich weißer P in Terpeninöl bei 285—290° in 8—10 Std. in roten um, während bei 230—235° in 52 Std. keine Umwandlung eintritt. Der Einfluß der Konzentration ergab sich aus dem Vergleich einer CS₂-Lsg., die 90 g im l enthielt, mit einer Terpeninlsg., die 25 g im l enthielt. Erstere hatte in 15 Stunden bei 260—265° reichlich roten P geliefert, letztere in 40 Stunden nicht. Dieser Einfluß der Konzentration erwies sich als unabhängig vom Lösungsmittel. P ohne Lösungsmittel wandelt sich bei Temperaturen, bei denen in Ggw. von Lösungsmitteln B. von rotem P bereits eintritt, noch nicht um. Der Dampfdruck des P in solchen Lsgg. kann geringer sein, als der, bei dem die Verwandelung des isolierten weißen P in roten erst vor sich gehen kann. Die Ggw. des Lösungsmittels erleichtert also die Umwandlung. Terpeninöl reagiert mit P bei 260° nicht; bei 0° scheidet sich aus einer bei 25° gesättigten Lsg. weißer P in Krystallen aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 71—73. [13/1.*]) LÖB.

M. Dukelski, *Gleichgewichte in wässrigen Lösungen von Boraten*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 975—88. 21/1. — C. 1906. II. 1036; 1907. II. 373.)

V. ZAWIDZKI.

Thomas Vipond Barker, *Notiz über Jodate und Perjodate der Alkalimetalle und des Ammoniums*. Rubidiumjodat, RbJO₃, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine h., konz. Lsg. von Rubidiumjodid und -hydroxyd als krystallinischer Nd; D₁₆⁴. 4,559; 100 Tle. W. lösen bei 23° 2,1 Tle. Salz. — Caesiumjodat, CsJO₃, wird analog dargestellt; D₁₆⁴. 4,831; 100 Tle. W. lösen bei 24° 2,6 Tle. Kalium-, Rubidium- und Caesiumjodat bilden eine isomorphe Gruppe, deren scheinbar würfelförmige Krystalle aus vier monoklinen Durchdringungszwillingen aufgebaut sind. — Kaliumperjodat, KJO₄, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine h., stark alkal. Lsg. des Jodates; D₁₆⁴. 3,618; 100 Tle. W. lösen bei 13° 0,66 Tle.; D₁₈⁴. der gesättigten Lsg. 1,0051. — Rubidiumperjodat, RbJO₄, analog erhalten, bildet tetragonale, dem K-Salz isomorphe Krystalle; D₁₈⁴. 3,918; 100 Tle. W. lösen bei 13° 0,65 Tle. Salz; D₁₈⁴. der gesättigten Lsg. 1,0052. — Caesiumperjodat, CsJO₄ (Darst. nach WELLS, Amer. Chem. Journ. 26. 278; C. 1901. II. 908), rhombische Tafeln; D₁₆⁴. 4,259; 100 Tle. W. lösen bei 15° 2,15 Tle. Salz; D₁₈⁴. der gesättigten Lsg. 1,0166. — Ammoniumperjodat, NH₄JO₄, aus Ammoniak und Überjodsäure in wes. Lsg., isomorph mit dem K- und Rb-Salz; D₁₈⁴. 3,056; 100 Tle. W. lösen bei 16° 2,7 Tle. Salz; D₁₈⁴. der gesättigten Lsg. 1,0178. — Natriumperjodat, wasserfrei, NaJO₄, mit dem NH₄-Salz isomorph; D₁₈⁴. 3,865; oder NaJO₄ + 3H₂O, rhombische Krystalle; D₁₈⁴. 3,219. Die isomorphe Gruppe der Perjodate zeigt ganz ähnliche Krystallformen wie die Mineralien der Scheelitgruppe, was auf die typisch ähnliche Konstitution zurückzuführen ist; sie umfaßt, da nach RAMMELSBURG auch Lithium- und Silberperjodat zu ihr gehören, den größeren Teil der Metalle der

ersten Gruppe. (Proceedings Chem. Soc. 23. 305. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 15—17. Januar. Oxford. Univ. Museum. Mineral. Departm.) FRANZ.

Camille Matignon, *Bildung und Darstellung des Aluminiumcarbids*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 2025.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Darst. des Carbids auf synthetischem Wege entsteht stets *Aluminiumnitrid* in den der Oberfläche der M. v. Teilen. Die Zers. des Carbids mit W. liefert dann Ammoniak, das aber einen Amingeruch besitzt. Es geht hieraus hervor, daß in Ggw. von N der C und das Al fähig sind, eine Kohlenstoffstickstoffverb. einzugehen, aus der durch Einw. von W. Amine frei gemacht werden. (Vgl. hierzu FICHTER, Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 322; C. 1907. II. 667.) — Vf. beabsichtigt, die Darst. des Aluminiumcarbids aus Al u. Chlorkohlenstoffverb. weiter zu studieren. (Chem.-Ztg. 32. 53—54. 15/1.; Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 276—88. Februar.) DÜSTERBEHN.

C. James, *Die Bromate der seltenen Erden. I. Teil. Eine neue Methode der Trennung für die Yttrimerden*. Vf. bespricht kurz die bekannten Methoden und berichtet über Vers., die dartun sollten, welche Salze bei fraktionierter Krystallisation die günstigsten Trennungsergebnisse lieferten. Er fand, daß die Bromate am geeignetsten seien. Diese erhält er mit Bariumbromat, das durch Umsetzung von Kaliumbromat mit BaCl₂ in kochenden Lsgg. entsteht u. durch Umsetzung mit den schwefelsauren Salzen der seltenen Erden diese zu Bromaten überführt. Bei deren fraktionierter Krystallisation ordnen sich die Verb. nach folgender Reihe: *Samarium* (Europium, Gadolinium), *Terbium*, *Yttrium*, *Dysprosium*, *Holmium*, *Erbium*, *Thulium*, *Ytterbium*; sie ist der der Oxalate in Ammoniumoxalat ähnlich, jedoch von der Äthylsulfatreihe wesentlich verschieden. Verb. mit der Bromatmethode würde daher von Nutzen sein. Bemerkenswert ist für die letztere die schnelle Trennung von Thulium u. Erbium. Auch Dysprosium u. Holmium trennen sich verhältnismäßig leicht von Erbium. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 182—87; Chem. News 97. 61—62. 7/2. 1908. [18/11. 1907.] Durham. New-Hampshire College) MEUSSER.

Jean Becquerel, *Über die Veränderungen der Absorptionsstreifen der Salze des Didyms und des Erbiums in einem magnetischen Feld*. Die Veränderung der Absorptionsstreifen im magnetischen Feld ist eine verschiedenen festen und gelösten Salzen zukommende Eigenschaft, wenn man durch Temperaturerniedrigung für genügende Feinheit der Linien sorgt. Die Größe der Verschiebung im magnetischen Feld scheint eine charakteristische Eigenschaft des oscillierenden Systems zu sein. Einige Versuchsergebnisse wurden mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1412—15. [30/12. 1907*.] Löb.

K. A. Hofmann und O. Burger, *Das Neo-Erbium*. Anschließend an die Unterss. von NILSON und KRÜSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1887. 2134) haben Vf. festgestellt, wie weit man die Zerlegung treiben kann, um möglichst einheitliche Präparate von *Neo-Erbium* zu gewinnen. An Stelle der Fraktionierung mit salzsaurem Anilin, durch welche sich das Holmium nicht entfernen läßt, benutzt man zweckmäßig eine Behandlung mit konz. K₂SO₄-Lsg., wodurch aus den ll. Anteilen die Holmiumlinien 640 und 536 fast ganz, die Samariumlinien völlig zum Verschwinden gebracht werden. Die Beseitigung stärker basischer Erden gelingt durch Abdampfen der Nitratlsgg. mit überschüssigem Natriumnitrit und Aufnehmen mit W., wobei Erbiumhydroxyd größtenteils zurückbleibt. Nachdem aus dem so erhaltenen Präparat noch durch teilweise Krystallisation der Formiate mit den wl. Anteilen die Reste von Terbinerden entfernt worden waren, zeigte das Bogen-

spektrum (aufgenommen von G. EBERHARD) neben Spuren von Yttrium und Ytterbium nur noch geringe Beimengung von Thulium, Neoholmium und Dysprosium. Durch sehr allmähliche, fraktionierte Fällung mit verd. NH_3 gelang es, die Absorptionsstreifen des Thuliums völlig zum Verschwinden zu bringen.

Zur Abscheidung von Dysprosium und Neoholmium erwies sich die teilweise Äthylsulfatkrystallisation (URBAIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 785) als sehr brauchbar. Die 11. Krystalle und die Mutterlauge enthielten kein Dysprosium mehr und zeigten nur noch in höchst konz. Nitratlsgg. Spuren der Holmiumlinien; beide erwiesen sich als identisch. — Dieses Material zeigt bei fraktionierter NH_3 -Fällung, Nitritzers. und der teilweisen Ammoniumcarbonatlsg. keine weitere Zerlegbarkeit mehr. Gleichfalls einheitlich erweist sich das Prod. bei Anwendung des Verf. zur Trennung der Yttererden durch Krystallisation der Ammoniumdoppeloalate, das sich auch hervorragend zur Scheidung von Holmium und Erbium eignet. — Das Äquivalentgewicht wurde mittels der Sulfatmethode bestimmt. Bei 580° erhält man in kürzester Zeit Gewichtskonstanz; bei 850° tritt ein zweiter Haltepunkt in der Zus. des Sulfats auf, der dem basischen Salz $(\text{ErO})_2\text{SO}_4$ entspricht. Das gefundene Atomgewicht (für dreiwertiges Metall) schwankte zwischen 167,28 und 167,43. Die D^{15} , der aus dem Sulfat bei 1100° erhaltenen Erde beträgt 8,616. — Vf. geben Abbildungen der Absorptionsspektren einer Nitratlsg. und einer Lsg. des Oxalats in ammoniakalischem NH_4 -Carbonat und erörtern dieselben. Nach Art eines Glühstrumpfes präpariertes Oxyd gibt Emissionsbanden, deren Lage mit dem Spektrum der Nitratlsg. ziemlich übereinstimmt. Läßt man das durch eine Quarzlinse konz. Kraterlicht einer Bogenlampe auf das Oxyd fallen, so erscheinen sehr zahlreiche, scharfe Absorptionslinien, welche die Umkehrung der Emissionsbanden vorstellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 308—12. 8/2. [11/1.] München. Chem. Lab. der K. Akad. der Wiss.)

JOST.

I. Bellucci und F. Carnevali, *Über die Molekulargröße der Ferronitrosulfüre*. IV. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 38. I. 63—70. — C. 1908. I. 213.) ROTH-Cöthen.

W. Zubkowskaja, *Gleichgewichtsbedingungen der Dreikomponentensysteme: Zinksulfat, Ammoniak und Wasser*. Vf. hatte die Systeme aus ZnSO_4 , NH_3 u. H_2O nach der KURILOWSCHEN Methode (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 209; C. 1906. I. 1312) untersucht und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen: 1. Der Übergang aus dem Gebiete der steigenden in dasjenige der abnehmenden Ndd. erfolgt entsprechend der KURILOWSCHEN Auffassung über die Kontinuität des Überganges der Krystalloide zu den Kolloiden. — 2. Aus allen sogen. basischen ZnSO_4 -Salzen stellt nur $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ eine chemische Verb. dar, dagegen alle übrigen sind Additionsprodd. oder deren Gemische mit den Gels. — 3. Der Charakter der Absorption des Ammoniaks im Gebiete der abnehmenden Ndd. läßt vermuten, daß in Ggw. eines kolloidalen Bodenkörpers die Lösungsgeschwindigkeit des Kolloids diejenige der adsorbierten Krystalloide übertrifft. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 989—1000. 21/1. Ekaterinoslaw. Bergakad.)

V. ZAWIDZKI.

B. Szilard, *Über heterogene kolloide Hydroxyde des Uranyls, Thoriums, Zirkoniums, Bleis, Yttriums, Eisens und Kupfers* (cf. S. 607). Die elektrolythaltigen Kolloide teilt Vf. in solche, deren Elektrolyt dasselbe Metall wie der peptonisierte Stoff enthält, „homogene“, und in solche, deren Elektrolyt ein anderes Metall enthält, „heterogene“ Kolloide. Bei den letzteren ist Isomerie möglich, z. B. uranyltrithaltiges Thoriumhydroxyd und thoriumnitratthaltiges Uranylhydroxyd. Die Darst. ist dieselbe wie bei den homogenen. Die heterogenen Kolloide sind typische, meist nicht reversible Kolloide; ihre Lsgg. lassen sich mit A. mischen,

der Wärme oder dem Licht aussetzen, ohne sich zu ändern. Ein einmal peptonisierter Stoff ändert sich nicht unter dem Einfluß eines neuen peptonisierenden Stoffes (wenn letzterer die peptonisierte Lsg. nicht fällt); oder: ein peptonisierender oder peptonisierter Stoff kann nicht an die Stelle eines andern schon mit einem Kolloid verbundenen Stoffes treten.

Durch Uranylнитrat peptonisiertes Zirkoniumhydroxyd. Milchige, gelbliche, stark opaleszierende, sehr stabile Lsg. — *Durch Thoriumnitrat peptonisiertes Uranylhydroxyd.* Die filtrierte Lsg. ist grünlichgelb, völlig klar, sehr stabil. Ein Teil des gelösten Stoffes wandert durch Membrane. — *Durch Uranylsalze peptonisiertes Thoriumhydroxyd.* Glänzend rote (beim Nitrat) oder gelbrote (Chlorid), fluoreszierende, stabile Lsg.; die Intensität der Färbung hängt nicht von der Menge des Uransalzes, sondern von der des Hydroxyds, sowie von der Art des Anions ab. Ein geringer Überschuß des Hydroxyds bewirkt Fällung. Bei 200° und 15 Atm. fällt ein schwerer, rötlicher, leicht abfiltrierbarer Nd. (der beim Waschen mit W. oder A. eine nicht klare kolloidale Lsg. gibt). Konz. NH_3 fällt die Lsg. H_2O_2 nicht, färbt aber die Lsg. dunkler unter Entbinden von ozonisiertem O_2 . KMnO_4 wirkt nicht ein. AgNO_3 trübt die mit Uranylchlorid hergestellte Lsg. erst nach einigen Sekunden langsam. Ferrocyankalium fällt die Lsg., ohne sogleich die Uranylrk. zu geben. Der Trockenrückstand der Kolloidlsg. (kleine, glänzend rote, auch u. Mk. amorphe, transparente Fragmente, unl. in W. u. in A., swl. in verd. SS. (in HNO_3 , ll.) zu dem entsprechenden Salze, beim Erhitzen erst bräunlich, zuletzt glänzend schwarz und glasartig, und dann selbst in h. konz. SS. und in Königswasser unl.) zerbricht, auf W. geworfen, unter scharfem Zischen u. Entweichen einer bestimmten Menge Gas in kleine Stücke.

Durch Thoriumnitrat peptonisiertes Bleihydroxyd. Fügt man bei der Darst. Bleihydroxyd (man kann auch Carbonat verwenden) im Überschuß hinzu, so fällt Thoriumhydroxyd, während Bleinitrat in Lsg. bleibt. Die (ohne Überschuß) an Hydroxyd gesättigte Lsg. scheidet beim Konzentrieren, sowie Zusatz von A. Bleinitrat aus. Es bleibt eine kolloide Lsg. von saurer Rk. (Trockenrückstand kleine glänzende, glasartige Lamellen, ll. in W. u. A.), welche die Rkk. des Pb gibt u. nicht die typischer Kolloide. — Ferner stellte Vf. dar: *durch Thoriumnitrat peptonisiertes Eisen-*, sowie *Yttriumhydroxyd.* — *Durch Thorium- oder Uranylнитrat peptonisiertes Kupferhydroxyd.* Blaue oder grüne Lsgg. (Journ. de Chim. physique 5. 636—46. 31/12. 1907.)

GROSCHUFF.

G. Pellini, *Über das Quecksilberperoxyd.* (Gaz. chim. ital. 38. I. 71—75. — C. 1907. II. 1683.)

ROTH-Cöthen.

M. Dukelski, *Bildung basischer Oxychloride des Quecksilbers.* Bei Einw. wss. Boraxlösungen auf Quecksilberchlorid bilden sich verschiedene basische Oxychloride des Quecksilbers, von welchen das Oxychlorid 4HgO , HgCl_2 , in zwei polymorphen Modifikationen, nämlich in Gestalt dunkelbrauner Nadeln u. in goldfarbigen Schuppen erhalten wurde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. 39. 988—89. 21/1. Kiew. Polytechn. Phys. Chem. Lab.)

V. ZAWIDZKI.

H. Gaudechon, *Thermochemische Daten für Chloride der Millonschen Base.* Dieselben beziehen sich auf die Hydrate des Dimercuriammoniumchlorids und die Verb. $\text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ u. $\text{NH}_2\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$. Vf. beschreibt die Bereitung, Analysen und Eigenschaften dieser Körper und gibt Messungen der Neutralisationswärmen, nach denen die MILLONSche Base stärker als HgO u. NH_3 u. den stärksten Basen anzureihen ist. Ferner wird die Wrkg. konz. HCl auf die Base thermochemisch studiert und aus dem Verhalten der oben erwähnten Derivate der Schluß gezogen,

daß es sich um wahre Doppelsalze handelt. Bezüglich der einzelnen Zahlenwerte sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1421—25. [30/12. 1907*.] Löb.

Alfred Ditts, *Untersuchungen über die Sulfide und Doppelsulfide*. Mercurisulfid. Gefälltes *Mercurisulfid* löst sich in Berührung mit einer Lsg. von *Kaliumsulfid* immer in bestimmter Menge; in verd. Lsgg. tritt auch nach mehreren Monaten keine Änderung ein; überschreitet aber die Fl. einen bestimmten Konzentrationsgrad, so verwandelt sich, je höher die Temperatur ist, um so rascher, das überschüssige HgS in schwarze Nadeln des *Mercurikaliumsulfids*, $5HgS, K_2S, 5H_2O$. Erreicht die K_2S -Lsg. einen noch höheren Konzentrationsgrad, so bilden sich an Stelle des einfachen HgS weiße, durchsichtige und glänzende Nadeln des *Doppelsulfids* $HgS, K_2S, 7H_2O$. In w. Lsg. verwandelt sich HgS unter beträchtlicher Wärmeentw. in goldgelbe, glänzende Flitter von HgS, K_2S, H_2O . Das Doppelsulfid HgS, K_2S löst sich ohne Zers. in einer konz. Alkalisulfidlsg., beim Verdünnen der Lsg. wird es jedoch augenblicklich zerstört unter B. von schwarzem, amorphem HgS . Erhitzt man die Lsg. unter Zusatz von W., so trübt sie sich und scheidet einen Nd. der Verb. $5HgS, K_2S, 5H_2O$ aus, der um so reichlicher ist, je höher man erhitzt hat; beim Abkühlen und Schütteln löst sich dieser Nd. wieder. In W. ist die Verb. $5HgS, K_2S, 5H_2O$ nicht merklich l., wird aber von einer großen Menge und besonders rasch von h. kochendem zers. unter Trübung der Krystalle und Abscheidung von schwarzem, amorphem HgS . Unter Benutzung dieses Verhaltens kann man mit der gleichen Alkalislsg., die ein wenig reicher ist an K_2S als diejenige, welche in der Kälte das Salz $HgS, K_2S, 7H_2O$ zers., je nach der Wahl der Temperatur zum einen oder anderen dieser Doppelsalze gelangen. Gibt man zu einer k. Lsg. der Krystalle des Doppelsalzes $HgS, K_2S, 7H_2O$ einen Überschuß von HgS , so enthält die Fl. nur mehr schwarze Nadeln der Verb. $5HgS, K_2S, 5H_2O$. Letztere bildet sich immer in einer alkal. Fl. von bestimmter Konzentration, die zu arm ist an Alkalisulfid, um die B. der Verb. $HgS, K_2S, 7H_2O$ zu ermöglichen; sie kann außer in schwarzen auch in roten Nadeln erhalten werden. Erhitzt man z. B. eine klare Lsg. von 1000 g H_2O , 426 g K_2S und 547 g HgS über der Flamme, so trübt sie sich gegen 35° und scheidet schwarze Nadeln aus, deren Menge mit der Temperatur steigt. Erhitzt man jedoch im Wasserbad vorsichtig, oder fügt man eine Spur Zinnober zu, so erhält man zugleich mit den schwarzen Nadeln je nach der Konzentration und Temperatur feuerrote bis zinnoberrote Nadeln. Die roten Nadeln bilden sich bisweilen spontan, wenn man z. B. in einem geschlossenen Kolben eine Lsg. von K_2S mit schwarzen Nadeln sich selbst überläßt; sie sind in der Kälte in Ggw. der alkal. Fl. beständig, beim Erhitzen oder Kochen (Konzentrieren) der Lsg. verwandeln sie sich in schwarze Krystalle. Sättigt man eine konz. K_2S -Lsg. mit Zinnober in der Kälte, fügt einen Überschuß des letzteren zu und erhitzt allmählich, so löst sich der Zinnober immer von neuem, je höher die Temperatur steigt, und der nicht gelöste wandelt sich um in voluminösere, rote Nadeln. Ist die Umwandlung vollständig, und erhitzt man die Fl. weiter, so wandeln sich die roten Nadeln mehr und mehr und schließlich vollständig in schwarze um. Enthält die Alkalisulfidlsg. bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Menge des Doppelsalzes $HgS, K_2S, 7H_2O$, so gibt sie beim Kochen nicht nur die Verbindung $5HgS, K_2S, 5H_2O$, sondern diese zers. sich teilweise selbst unter B. von krystallisiertem HgS (hexagonalen Plättchen oder kurzen Prismen); beim Konzentrieren verschwinden diese, und es bleibt allein die Verb. $5HgS, K_2S, 5H_2O$. Beide setzen sich mit der gleichen Farbe ab entweder als rote, lange und dünne Nadeln der Verb. $5HgS, K_2S, 5H_2O$ und rhomboide, durchsichtige, rote Plättchen von HgS , oder beide sind schwarz.

Diese Beobachtungen erklären die Vorgänge bei der *technischen Herstellung des Zinnobers*. Nach einem Verf. digeriert man schwarzes HgS mit einer alkal. Schwefel- oder Kaliumpolysulfidlsg., wobei die Temperatur 45° nicht überschreiten darf. Nach einiger Zeit beginnt der Nd. rot zu werden, und wenn er die gewünschte Nuance hat, dekantiert man und wäscht. Es bildet sich eine bestimmte Menge der Verb. $5\text{HgS}, \text{K}_2\text{S}, 5\text{H}_2\text{O}$, welche sich, wenn sich die Temperatur etwas erhöht, zum Teil zers. in rotes, krystallisiertes HgS (vgl. oben). Kühlt sich die Fl. wieder ab, bildet sich Doppelsulfid aus amorphem, leicht angreifbarem Sulfid; neues Erhitzen zers. wieder einen Teil dieser Doppelverb. unter B. von roten Krystallen, und diese Vorgänge setzen sich fort, so daß mit einer kleinen Menge Doppelsulfid amorphes Sulfid vollständig in mkr. Krystalle von Zinnober umgewandelt werden kann. — Auf nassem Wege erhält man (reinere) Zinnoberkrystalle, wenn man einen Überschuß von HgS mit einer Lsg. von K_2S vermischt, die zu verdünnt ist, um es in Nadeln des Doppelsulfids zu verwandeln, und dieses Gemisch in einem verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die Temperaturschwankungen bei Tag und Nacht genügen, um nach und nach Lsg. und Absetzen des HgS zu bewirken.

Stannosulfid. *Stannosulfid*, SnS , entsteht, wenn man ein Gemisch gleicher Atome von S und Sn-Streifen erwärmt und nach dem Abkühlen neuerdings mit S auf Rotglut erhitzt. Zur Reinigung erhitzt man es in einem Porzellanrohr im H-Strom auf lebhaftes Rotglut; es sublimiert dann in dünnen, glänzenden Rauten, deren Winkel nahezu 90° ist; es hat einen bläulichen, bleiglanzähnlichen Metallglanz, ist weich, leicht zerbrechlich, sein Bruch ist blättrig und glänzend; es färbt ab wie Graphit und Molybdänglanz, schmilzt bei Rotglut und vergrößert beim Erstarren sein Volumen beträchtlich. D^o. 5,0802. Bei Dunkelrotglut, reichlich bei lebhafter Rotglut, stößt es grüne Dämpfe aus (wie die Tl-Linie). Ein Teil der Dämpfe dissoziiert — je höher die Temperatur ist, um so stärker — unter Freiwerden von S, der sich mit darüber geleitetem H zu H_2S verbindet, während sich Sn in feinen Tropfen in Schiffchen absetzt. Zinn selbst zersetzt Schwefelwasserstoff, sehr leicht schon bei 100° , bei seiner Schmelztemperatur noch stärker in H unter B. eines Beschlages von SnS . — Stannosulfid reagiert nicht und löst sich nicht in merklicher Menge in K_2S -Lsgg.; bei genügender Konzentration der K_2S -Lsg. zers. sich SnS analog dem SnO in $\text{Sn} + \text{SnS}_2$, und letzteres gibt mit K_2S ein *Kaliumsulfostannat*. Die Zerlegung von 2SnS in $\text{Sn} + \text{SnS}_2$ geschieht um so rascher, je konzentrierter und heißer die Fl. ist, ist aber nicht immer vollständig. Bei sehr konz. K_2S -Lsg. greift das sich abscheidende Sn langsam auch K_2S an unter B. von KOH und H ($\text{Sn} + 3\text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SnS}_2, \text{K}_2\text{S} + 2\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2$). In Ggw. von Luft löst K_2S selbst in verd. Zustand ein wenig SnS auf, aber auf Kosten des O, der SnS in SnS_2 überführt, das dann in K_2S l. ist; gleichzeitig bildet sich etwas KOH ; in konz. Lsgg. wird das SnS unter B. des Sulfostannats zers. — Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, übt in geschlossenen Gefäßen auf SnS keine Wrkg. aus; in Ggw. von O oder CO_2 -freier Luft aber wird aus $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ NH_3 und S frei; letzterer löst sich in der Fl. zu Ammoniumpolysulfid, welches von SnS sofort reduziert wird; das so entstehende SnS_2 löst sich seinerseits zu Ammoniumsulfostannat auf. In starker NH_3 -Lsg. bleibt SnS bei Luftabschluß in Suspension, bei Luftzutritt aber tritt zuerst die Rk. $2\text{NH}_3 + \text{SnS} + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{SnO}$ ein; dann aber macht der O der Luft aus dem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ NH_3 und S frei; S führt SnS in l. SnS_2 über, und das entstehende SnO oxydiert sich zu $\text{Sn}(\text{OH})_4$, das in alkal. Fl. l. ist. So verschwindet schließlich alles SnS . — Stannosulfid gilt für in Alkalisulfiden l. und auf diese Weise in der *Analyse* trennbar von den nicht l. Sulfiden. Das ist ein Irrtum. Tatsächlich findet sich Sn sowohl im Rückstand, wie in der Lsg. Es empfiehlt sich zur Vermeidung von Irrtümern, zur Trennung statt des Ammonium-

sulfids Ammoniumpolysulfid anzuwenden. Wie in Alkalisulfiden und überschüssigem S, läßt sich SnS auch in Erdalkalisulfiden und S auflösen. Die erhaltenen Verbb. sind die folgenden:

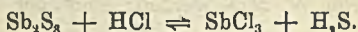
Kalkumsulfostannat, $\text{SnS}_2, \text{K}_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht auch, wenn man eine konz. und titrierte K_2S -Lsg. mit den berechneten Mengen S und Sn kocht; farblose oder schwach gelbe, durchscheinende Prismen; all. in W.; die Lsg. ist hellgelb, wird von viel W. unter Absetzung von Zinndisulfidhydrat zers. — Auf gleiche Weise entsteht das *Natriumsulfostannat*, $\text{SnS}_2, \text{Na}_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$; es ist von analogen Eigenschaften. — *Ammoniumsulfostannat*, $3\text{SnS}_2, (\text{NH}_4)_2\text{S}, 6\text{H}_2\text{O}$; entsteht auch aus Ammoniumpolysulfid und Sn, besonders beim Erwärmen; gelbe, leicht (auch im Vakuum) zersetzliche Flitter; werden von W. zers. unter Abscheidung von Zinndisulfidhydrat; zers. sich bei gelindem Erwärmen in H_2O , Ammoniumsulfhydrat, S und SnS. — *Bariumsulfostannat*, $\text{SnS}_2, \text{BaS}, 8\text{H}_2\text{O}$; aus kochender BaS Lsg., S und Sn; citronengelbe, in k. W. ohne Zers. mit rötlicher Farbe l., durchsichtige Krystalle; gibt mit verd. SS. SnS_2 . — *Strontiumsulfostannat*, $\text{SnS}_2, \text{SrS}, 12\text{H}_2\text{O}$; aus Strontiumpolysulfidlg. und Sn; farblose, voluminöse, durchsichtige Prismen, l. in W. fast farblos und ohne Zers. — *Calciumsulfostannat*, $\text{SnS}_2, 2\text{CaS}, 14\text{H}_2\text{O}$; citronengelbe, in W. ohne Zers. l. Krystalle.

Trockene HCl greift krystallisiertes SnS erst beim Erwärmen an; es bildet sich — bei je höherer Temperatur um so rascher — H_2S und SnCl_2 ; auch sehr verd. HCl greift SnS an, doch spielt die Konzentration der HCl eine große Rolle; es stellt sich immer ein von der Temperatur stark beeinflusster Gleichgewichtszustand ein. Leitet man einen Strom von H_2S in Stannochlorid, so scheiden sich bisweilen braunrote, schillernde Blättchen eines *Zinnchlorosulfids* aus, welche von überschüssigem H_2S und von W. zers. werden; auch bei dieser Rk. stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein.

Stannoselenid, SnSe_2 . Sn und Se-Pulver verbinden sich beim Schmelzen unter Wärme- und Lichtentw.; destilliert bei der Reinigung durch Schmelzen im H-Strom in grünlichen Dämpfen; die Krystalle haben bläulichen Glanz und ähnliche Eigenschaften wie das Sulfid; sie schm. bei Hellrotglut ohne bemerkbare Zers. und zers. sich bei sehr hoher Temperatur nur schwach. D^o. 6,179. — *Kaliumselenosulfostannat*, $\text{SnS}_2, \text{K}_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$; aus äquivalenten Mengen K_2S -Lsg. und SnSe_2 ; hellgelbe, durchsichtige Oktaeder, all. in W. mit rosa oder roter Farbe; gibt mit Luft KOH und schwarzes, krystallisiertes Selen. — *Kaliumselenostannat*, $\text{SnSe}_2, \text{K}_2\text{Se}, 3\text{H}_2\text{O}$; entsteht beim Sättigen einer K_2Se -Lsg. mit SnSe_2 ; die Krystalle zers. sich durch Luft noch leichter in Se als die vorhergenannten. — *Ammoniumselenosulfostannat*, $3\text{SnSe}_2, (\text{NH}_4)_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$; aus SnSe_2 -Hydrat und k. konz. NH_4SH -Lsg.; rotgelbe, sehr unbeständige Plättchen, verlieren im Vakuum W.; W. zers. es unter Abscheidung von SnSe_2 . — *Stannotellurid*; entsteht durch Erhitzen atomarer Gemische von Sn und Te; stößt bei der Reinigung im H-Strom grüne Dämpfe aus, destilliert dann und setzt sich in grauweißen, regulären (?), zerbrechlichen Krystallen ab; D^o. 6,478; gibt beim Erhitzen mit konz. Alkalisulfidlgg. nicht Tellurstannate, sondern Te in rhomboedrischen, farnkrautähnlichen Blättern.

Antimonsulfid. Antimonsulfidhydrat löst sich reichlich in einer konz. Lsg. von K_2S ; beim Eindunsten in Ggw. eines Überschusses von Alkalisulfid hinterbleiben oktaedrische, durchsichtige, schwach gelb gefärbte Krystalle der Zus. $2\text{K}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$, die durch W. unter Abscheidung eines orangegelben Nd. u. unter Entnahme von K_2S zers. u. dann gelöst werden. Sättigt man eine verd. K_2S -Lsg. mit Sb_2S_3 , so entstehen hellrote, durchsichtige, spindelförmige Krystalle (mit zwei aufgesetzten Pyramiden) der Formel: $2\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{K}_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$. An der Luft geht letztere Verbindung über in feine orangefarbene Nadeln der Verbindung $2\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{K}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}$ (?), die sich am Tageslicht bräunen, durch Sonnenlicht schwärzen. Schmilzt man ein

Gemisch von Sb_2S_3 , K_2CO_3 u. S zusammen, so erhält man rote, durchsichtige Krystalle der Formel $\text{K}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$, welche durch W. zersetzt werden unter Entnahme von K_2S u. Abscheidung eines orangeroten Nd. — Jede Lsg., die aus K_2S in Ggw. eines Überschusses von Sb_2S_3 entsteht, ist nach dem Filtrieren eine klare, gelbe Fl., die durch W. zers. wird. Ein Überschuß von K_2S färbt diese Lsg. rot, und nach Verlauf von wenigen Minuten bis 24 Stunden bildet sich eine durchsichtige, gelatinöse, nach dem Sb_2S_3 -Gehalt rötlichgelbe bis dunkelcarminrote M. von *kolloidalem Antimontrisulfid*. Fügt man zu einer Suspension des orangefarbenen Sulfids einige Tropfen K_2S , so entsteht eine weiche Paste, welche allmählich rot wird. Fügt man zu dieser so viel K_2S -Lsg., daß der größte Teil des Sb_2S_3 gelöst wird, so erhält man nach dem Filtrieren eine hellgelbe Lsg., die bei Zutritt von Luft einen orangeroten Nd. u. Nadeln des *Sulfids* $2\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{K}_2\text{S}$ absetzt, die beim Verd. mit dem 8–10-fachen Volumen W. dunkeljohannisbeerrot u. endlich gelatinös wird. Sättigt man die Lsg. mit Sb_2S_3 , fügt einige Tropfen K_2S zu und verd. mit W., so entsteht beim Evakuieren die Verb. $2\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{K}_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$, aus der Mutterlauge die Verbindung $2\text{K}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$. Antimonsulfidhydrat löst sich in einer k. u. konz. Lsg. von K_2S , die mit S gesättigt ist, auf, u. es scheiden sich gelbe Flocken aus, die aber kein Antimonpersulfid sind, sondern S, welcher von der *Zers. des Kaliumpolysulfids durch* Sb_2S_3 und der Doppelsalzbildung des Sb_2S_3 mit K_2S herrührt. Wasserfreies Sb_2S_3 gibt mit einer konz. K_2S -Lsg. unter Wärmeentw. die Verb. $2\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{K}_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$, eine weniger konz. K_2S -Lsg. gibt damit beim Eindunsten bipyramidale Krystalle der gleichen Verb., dann, wenn die Fl. alkalisulfidreicher geworden ist, Krystalle des Doppelsulfides $2\text{K}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3, 7\text{H}_2\text{O}$. — Orangefarbenes, gefälltes Sb_2S_3 löst sich in k., genügend konz. HCl unter Entw. von H_2S u. B. eines Gleichgewichtes:

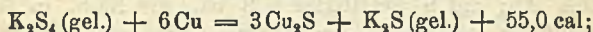


Bei Erhöhung der Temperatur oder bei Zusatz von W. scheidet sich Sb_2S_3 aus; in der Wärme entsteht wasserfreies und krystallisiertes Sulfid. Beim Kochen von gefälltem, orangefarbigem Sb_2S_3 mit verd. HCl oder HBr wandelt sich der Nd. um in eine glänzende, stahlgraue M. von metallglänzenden, wasserfreien, prismatischen Krystallen, die ähnlich dem natürlichen Antimonsulfid sind; beim Kochen des orangen Sb_2S_3 mit verd. H_2SO_4 entstehen zuerst H_2S und die von PELIGOT beschriebenen Sulfate, welche ebenfalls aufeinander wirken unter B. des wasserfreien Sb_2S_3 . Die Dichte dieses wasserfreien Sb_2S_3 ist nach der Darstellungsmethode verschieden; natürliches, unreines Sulfid hat D. 4,6 oder 4,7, geschmolzenes Sulfid, aus Sb u. S, 4,892; auf nassem Wege dargestelltes 5,012. Das von FUCHS erhaltene amorphe Sb_2S_3 mit orangerotem Pulver und D. 4,15 und ein wasserfreies oranges Sulfid hat der Vf. nicht erhalten können; läßt man den durch H_2S erzeugten Nd. im Vakuum über H_2SO_4 stehen, nimmt er etwa die Zs. $\text{Sb}_2\text{S}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ an; erhitzt man über 100° , so entwickelt sich W., u. das Sulfid wird anhydrisch u. metallischgrau.

Wismutsulfid. Amorphes Sulfid löst sich leicht in einer k. Lsg. von K_2S u. gibt damit eine rote Lsg., die umso dunkler ist, je konzentrierter die Alkalisulfidlösung war; ein Überschuß von Bi_2S_3 löst sich erst beim Erwärmen. Beim Erkalten dieser Lsg. scheiden sich durchsichtige, rötlichgelbe, glänzende Rhomboeder der Verb. $\text{Bi}_2\text{S}_3, 4\text{K}_2\text{S}, 4\text{H}_2\text{O}$ aus; beim Eindunsten der Lsg. im Vakuum in der Kälte sind diese Krystalle gemischt mit wasserfreiem K_2S ; sie werden durch die geringste Menge W. oder Wasserdampf der Luft zers. u. geschwärzt. Der Vf. trennt solche empfindliche Krystalle von der Mutterlauge und *trocknet* sie in CO_2 -freier trockener Luft durch eine *poröse Porzellanplatte*. Die Krystalle verwittern in trockener Luft unter Abgabe von W. Erhitzt man eine gesättigte Lsg. von K_2S mit überschüssigem Bi_2S_3 ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, so wird das an den kälteren Stellen ge-

bildete Doppelsalz an den heißeren Stellen zerlegt, u. zwar zu kristallisiertem Bi_2S_3 (graphitartige, dem natürlichen Bi_2S_3 vollständig ähnliche Krystalle), welche von der H_2S -Lsg. schwieriger angegriffen werden. Sie entstehen auch, wenn man in einer b. gesättigten Lsg. der beiden Sulfide das Doppelsalz durch wenig W. zers. Eine kalte gesättigte Lsg. von K_2S gibt mit überschüssigem amorphen Bi_2S_3 erst nach einigen Monaten Anzeichen von Krystallisation. — In k. Na_2S -Lsg. ist Bi_2S_3 weniger l., doch steigt die Löslichkeit sehr stark mit der Temperatur, u. man erhält dann, wie mit K_2S -Lsgg., kristallisiertes Bi_2S_3 .

Kupfersulfid. Gefälltes u. noch feuchtes *Cuprisulfid* löst sich in einer konz. u. k. K_2S -Lsg. zum Teil zu einer orangefarbenen Fl., zum Teil verwandelt es sich in 4–8-eckige, dunkelrote Plättchen oder in dünne, glänzende, grünlich schillernde Nadeln; beim Kochen verwandelt es sich augenblicklich in eine voluminöse, verfilzte M. von feinen, bronzefarbenen, metallisch glänzenden Nadeln. Alle diese (swl.) Krystalle sind von der Formel: $4\text{Cu}_2\text{S}, \text{K}_2\text{S}$. Überschreitet die K_2S -Lsg. nicht einen bestimmten Konzentrationsgrad, so zers. sich CuS zuerst (wie HgS) in S u. *Cuprosulfid*, u. letzteres vereinigt sich mit K_2S . Unterhalb einer gewissen Konzentration zers. sich CuS nicht mehr. Die Zers. des CuS erkennt man auch daran, daß man reine, farblose K_2S -Lsg., die mit verd. SS. nur H_2S entw., mit CuS in Berührung bringt; die Lsg. färbt sich dann orangerot (Polysulfidbildung) und setzt mit verd. SS. nun Schwefelmilch ab. — Gibt man zu einer farblosen Lsg. von K_2S , die zur B. der Verb. $4\text{Cu}_2\text{S}, \text{K}_2\text{S}$ nicht genügend konz. ist, S, so nimmt die Lsg. die Farbe der Polysulfide an; gibt man zu einem anderen Teil dieser Lsg. die dieser Menge S entsprechende Menge CuS (nach $2\text{CuS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$), so bildet sich kein Polysulfid; das gefällte CuS kann daher nicht, wie THOMSON vermutet, ein Gemisch von $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ sein. — Die Verb. $4\text{Cu}_2\text{S}, \text{K}_2\text{S}$ kann auch erhalten werden, wenn man Cu-Streifen in Ggw. von O der Luft in k., konz. K_2S -Lsg. taucht nach: $\text{K}_2\text{S}(\text{gel.}) + \text{O} + \text{Cu} = \text{K}_2\text{O}(\text{gel.}) + \text{CuS} + 61,4 \text{ cal}$, Zers. des CuS in Cu_2S u. B. der Doppelverb. Ist der O verschwunden, so bildet das entstandene Polysulfid noch eine gewisse Menge Doppelsalz nach:



die Lsg. ist vollständig entfärbt. Bei Abwesenheit von O tritt Cu noch mit konz. K_2S -Lsg. nicht in Rk.

Silbersulfid. Schwarzes, gefälltes Ag_2S gibt mit k., konz. K_2S -Lsg. bei Lichtabschluß in kurzer Zeit rote Aggregate von häufig sich rechtwinklig schneidenden Nadeln mit zugespitzten Endigungen der Formel: $4\text{Ag}_3\text{S}, \text{K}_2\text{S}, 2\text{H}_2\text{O}$; die gleiche Verb. entsteht, gemischt mit K_2S -Krystallen, wenn man eine Lsg. von K_2S mit Ag_2S kocht; sie wird durch Licht dunkelgrau gefärbt, von W., besonders heißem, zersetzt; mit k. W. bildet sich ein Gleichgewicht zwischen W., dem Doppelsulfid u. den einfachen Sulfiden. Diese Zers. mit W., besonders bei höherer Temperatur, ermöglicht die Herst. von *kristallisiertem*, grauschwarzem, metallisch glänzendem Ag_3S (wie natürliches Ag_3S). — In Berührung mit k. gesättigter Na_2S -Lsg. ändert Ag_2S nicht die Farbe, ihre Lösungsfähigkeit in der Kälte ist geringer, als die der K_2S -Lsg., steigt aber in der Wärme sehr rasch u. gibt dann Anlaß zur B. von roten durchsichtigen Krystallen der Doppelverb. $3\text{Ag}_3\text{S}, \text{Na}_2\text{S}, 2\text{H}_2\text{O}$; diese gibt mit W. oder k. gesättigter Na_2S -Lösung schwarzes, flockiges Ag_2S . Konzentriert man die Fl., in welcher die Krystalle $3\text{Ag}_3\text{S}, \text{Na}_2\text{S}, 2\text{H}_2\text{O}$ entstanden waren, weiter, so geht Ag_2S in ein zinnrotes, kristallinisches Pulver über.

Gold-sulfid. H_2S wirkt auf *Goldchloridlsgg.* verschieden; in neutraler Lsg. entsteht eine dunkelbraune Färbung, die Fl. bleibt durchsichtig, ohne Rückstand u. ohne Farbenänderung filtrierbar, selbst nach der Sättigung mit H_2S bildet sich kein Nd. Läßt man die Fl. aber in geschlossenem Gefäße u. bei gewöhnlicher

Temperatur stehen, so verändert sie sich langsam, entfärbt sich u. scheidet allmählich gelatinöses Goldsulfid ab, welches in W. längere Zeit suspendiert bleibt und damit eine gefärbte Fl. bildet. Auf Zusatz einiger Tropfen von HCl zur dunkeln, durch die Filter gehenden Lsg. oder zur gelatinösen Ausscheidung scheidet sich rasch ein schwarzes Pulver ab, das sofort entsteht, wenn man H_2S in eine saure $AuCl_3$ -Lsg. einleitet. — Schwarzes, unl. Goldsulfid löst sich in Na_2S nach u. nach zu einer orangefarbenen Fl., welche bei langsamen Eindampfen im Vakuum farblose, durchsichtige Nadeln der Formel: $Au_2S, 2Na_2S, 20H_2O$ hinterläßt; die Krystalle schwärzen sich an der Oberfläche durch organische Substanzen, sind in W. l. und farblos l., die Lsg. gibt mit verd. SS. sofort einen Nd. von Goldsulfid. Ist Na_2S nur in sehr schwachem Überschuß, so entsteht eine orangegelbe Lsg., welche im Vakuum Nadeln der *Doppelverb.* $Au_2S, Na_2S, 10H_2O$ absetzt; die Mutterlauge gibt bei weiterem Abdampfen eine übersättigte Lsg., aus der sich kurze, zerfließliche, in W. all. Prismen von *Natriumdissulfid*, $Na_2S_2, 8H_2O$, abscheiden. Ist Goldsulfid im Überschuß, so löst sich ein Teil davon, der andere Teil geht in mkr. harte, krübe, grünlichgelbe Krystalle von metallischem Gold über, das so auf nassem Wege krystallisiert; es entsteht wohl zuerst ein Doppelsalz u. Na_2S_2 ; letzteres entreibt dem Goldsulfid nach u. nach allen S, bis das Polysulfid damit gesättigt ist, und macht metallisches Au frei; das Doppelsulfid zers. sich in Ggw. von überschüssigem Goldsulfid u. verwandelt sich in *Alkalipersulfid* u. Aurosulfid. Ist alles Alkalisulfid an S gesättigt, so bleibt überschüssiges Goldsulfid unangegriffen. Auch Gold selbst wird von einer an S gesättigten Natriumpolysulfidlsg. bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. — Die K-Verbb. sind leichter l. in W. als die Na-Verbb. u. daher schwerer zu isolieren. Löst man Goldsulfid in einem sehr geringen Überschuß von K_2S , so bleibt bei gewöhnlicher Temperatur oder 30–40° häufig ein Rückstand von metallischem Au, die Mutterlauge davon gibt beim Eindunsten im Vakuum goldgelbe, zerfließliche, rasch Feuchtigkeit anziehende und in W. all. (mit gelber Farbe), am Licht oberflächlich grau werdende Nadeln der *Verb.* $Au_2S, 4K_2S, 12H_2O$. — K_2S entreibt überschüssigem Goldsulfid den S und gibt damit metallisches Au; mit S gesättigtes K_2S ist, wie Na_2S , in der Kälte ohne Wrkg. auf Goldsulfid u. metallisches Au. (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 229–77. Oktober. 1907.)

BLOCH.

V. Kohlschütter, *Über Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff und kolloidales Silber*. Der Vf. hat früher die Zerstäubung von Metallkathoden auf eine Rk. mit den noch vorhandenen Gasresten zurückgeführt (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 365; C. 1906. II. 7). Ähnliches gilt wahrscheinlich für die von mehreren Autoren gefundene Zerstäubung von Blattsilber in einer Atmosphäre von O_2 oder H_2 bei 500°. Eingehende Verss. zeigten, daß *Silberoxyd* durch Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Zerstäubung reduziert wird. Die Rk. nimmt ihren Ausgangspunkt an Stellen, an denen Oxyd und Gefäßwand in Berührung stehen, und ist an die Ggw. von Feuchtigkeitsspuren geknüpft. Füllt man das Gefäß mit übersättigtem Wasserdampf, so bilden die entstehenden Metallteilchen die Basis der sich kondensierenden Tröpfchen; sie sind offenbar das allotrope Silber CAREY LEAs, also kolloidales Silber; ihre Farbe ist braunschwarz, auch blau bis violett. Wahrscheinlich tritt mit Hilfe des vorhandenen W. intermediär die B. einer gesättigten Silberoxydls. ein, und aus dieser wird das Ag kolloidal durch Wasserstoff gefällt.

Leitet man Wasserstoff in eine an Silberoxyd gesättigte Lsg., so tritt, am besten zwischen 50 und 60°, ebenfalls Reduktion zu kolloidalem Ag ein. Gleichzeitig setzt sich an der Gefäßwand, die offenbar wiederum auflösend auf die Rk. wirkt, metallisches Ag in Form eines Spiegels ab. Das Material der Gefäßwand

ist nicht nur auf die Geschwindigkeit des Vorganges von Einfluß, sondern auch auf die Farbe des entstehenden Soles. In gewöhnlichem weichen Glas u. in Quarz erhält man gelbbraune, in Jenaer Glas blaue Sole, u. in Platingefäßen scheidet sich das reduzierte Silber krystallinisch ab. Ein Einfluß der von den verschiedenen Glassorten gel. Bestandteile konnte nicht nachgewiesen werden.

Quantitative Unters. zeigten, daß das Verhältnis des in der Lsg. vorhandenen Oxyds zum kolloidal gel. Metall von der Farbe abhängig ist, ferner, daß auch die Fällungsgrenzen durch Elektrolyte und Metalle in den verschiedenen Solen voneinander abweichen. Die Sole bestehen daher wahrscheinlich aus komplexen Verbb. des reduzierten Metalls mit Hydroxyd; die Menge des letzteren bedingt die Größe des Teilchens und daher die Farbe der Lsg.; mit dem Gesamtgehalt der Lsg. an kolloidalem Ag hängt die Farbe nicht zusammen, da man sowohl verd. wie konz. Lsgg. der blauen und braunen Sole herstellen kann. Auch die Silberperlen der qualitativen Analyse sind als kolloidales Silber aufzufassen. Ebenso entsteht dasselbe bei der Reduktion von Silberoxyd durch Kohlenoxyd in wss. Lsg. Doch sind diese Lsgg. im Gegensatz zu den mittels Wasserstoff reduzierten nicht lange haltbar. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 49—63. 7/2. [10/1.] Straßburg.) SACKUR.

L. Guillet, *Über die Konstitution der Manganschmelze*. Vf. berichtigt durch neue Unters. die frühere Angabe, daß Manganschmelzen im Gegensatz zu Nickelschmelzen kein Fe γ enthalten. Nach den neuen Verss. ist bei erheblichem Mn- oder Ni-Gehalt in den Schmelzen beider die obige Fe-Modifikation. Ferner beobachtet man in den Mn-Schmelzen, mit dem Gehalt an Mn steigend, ein Carbide. Die Ggw. von Mn verschiebt den eutektischen Punkt; in einer Schmelze von 3,6% C und 15% Mn erhält man bei langsamer Abkühlung eine reine eutektische Mischung. Fe γ und Carbide treten bisweilen auch in nicht eutektischer Mischung auf. Zusatz von Mn zu einer trüben Schmelze erzeugt Fe γ , bevor der Graphit verschwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 74—75. [13/1.*]) LÖB.

R. Sahmen, *Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium* (cf. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79). 1. *Kobalt-Kupfer*. Vf. schmolz elektrolytisches Cu und reines (Ni-freies) Co (Gesamtmenge 20 g) in elektrisch geheizten Porzellanröhren unter H₂ zusammen. Vor Einführung des Thermoelements (geeicht durch F. des Cu = 1084° u. F. des Ni = 1451°) wurde der H₂ durch N₂ ersetzt. Cu und Co sind geschmolzen in allen Verhältnissen mischbar; aus den Schmelzen krystallisieren Mischkrystalle mit einer Mischungslücke von ca. 10—95,5% Cu; bei 1110° wandeln sich die Mischkrystalle mit 10% Cu in Berührung mit einer Schmelze, die nur wenig mehr Cu als der Cu-reichere gesättigte Mischkrystall enthält, in die Mischkrystalle mit 95,5% Cu um. F. des Co 1493°. Der Umwandlungspunkt (thermisch nicht nachweisbar) des nicht magnetischen β -Kobalts in magnetischen α -Kobalt bei 1115° sinkt durch 10% Cu bis auf 1050°. Bei den Cu-reicheren Mischkrystallen zeigt sich ebenfalls eine mit dem Cu-Gehalt sinkende Umwandlungstemperatur (bei 95% Cu 950°, bei 98% 850°); die Legierung mit 99% Cu zeigt bei Zimmertemperatur noch schwachen Magnetismus, die mit 99,5% nicht mehr. — Zur mkr. Unters. wurden die Schlicke mit ammoniakalischer H₂O₂-Lsg. geätzt. Die Bruchfläche ist von 15% Cu ab rot [weil die weniger widerstandsfähigeren Cu-reicheren Mischkrystalle (die die Cu-ärmeren Krystalle umhüllen) zuerst zerrissen werden]; die Schlickefläche dagegen ist erst von 40% Cu ab schwach rötlich. Härte der Cu-reichen Mischkrystalle = 3, der Cu-armen = 4.

2. *Eisen-Kupfer*. KRUPP'sches Flußeisen und Elektrolytkupfer wurden in Porzellanröhren zusammen geschmolzen, so daß das Gesamtvolumen immer 2,9 ccn

war. Die Unterkühlung (bis 40°) wurde durch Impfen auf höchstens 15° beschränkt. Das Schmelzdiagramm ist dem für Co-Cu auffallend ähnlich. Mischungslücke von etwa 3,5—97,25% Cu, Umwandlung der gesättigten Mischkrystalle bei 1100°. Die Kurve des Beginns der Krystallisation der Fe-reicheren Mischkrystalle zeigt (ebenso wie bei den Co-reicheren der Co-Cu-Legierungen) S-Form. Die Umwandlungstemperatur von γ - in β -Eisen wurde durch 3% Cu auf ca. 720° bei unmittelbar nach dem Schmelzen gekühlten Legierungen, auf ca. 790° nach Erhitzen auf 900 bis 1000° erniedrigt. O. V. PFEIFFERS (Metallurgie 3. 281. [1906]) Ansicht, daß Fe u. Cu nicht isomorph sind, ist danach nicht richtig. Nach magnetischen Unterss. wird die Umwandlungstemperatur von β - in α -Eisen (bei 795°) durch Co nicht beeinflusst. α -Eisen bildet mit Cu keine Mischkrystalle in Übereinstimmung mit mkr. Beobachtungen von PFEIFFER; die Zerfalltemperatur des gesättigten Fe-reicheren Mischkrystalls liegt in der Nähe der magnetischen Umwandlungstemperatur (nach der Phasenlehre dürfen die beiden Temperaturen nicht zusammenfallen, da dann 5 Phasen gleichzeitig vorhanden wären). — Bei 50% Fe ist die Schlißfläche schon fast eisenfarbig und nur schwach rötlich; die Bruchflächen sind dagegen noch bis 85% Fe rot.

3. *Mangan u. Kupfer* bilden eine lückenlose Reihe nicht magnetisierbarer Mischkrystalle mit einem Schmelzpunktsminimum bei 866° und etwa 65% Cu (in Übereinstimmung mit SHEMTSCHUSHNY, URASOW u. RYKOWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1050. [1906]); doch wird der F. des Mn um 45° niedriger, zu 1214 bis 1218°, gefunden). Mu-reiche Legierungen greifen bei langer Einw. Porzellan stark an. Wie die Schlicke (mit verd. H₂SO₄ oder HNO₃ geätzt) zeigen, können die bei schneller Abkühlung inhomogenen Legierungen durch längeres Erhitzen zwischen 800 u. 1050° allmählich homogenisiert werden. — Die Farbe der Legierungen* ist bis 80% Cu grau, bei 90% blaßgelb, 95% messinggelb. Härte bis 2% Cu 6—7, bei 10% 4, bei 20 u. 30% 3—4, von 40% ab 3.

4. *Magnesium-Kupfer*. Elektrolytkupfer und Mg (mit 0,06% Fe) wurden teils in Glas- (7,9 ccm), teils in Kohleröhren (3,5 ccm Schmelze) unter H₂ zusammengesmolzen; das Thermoelement wurde durch Glas-, bezw. durch berußtes Porzellanrohr geschützt. Unberußtes Porzellan wird von Mg selbst bei 10%ig. Legierungen stark angegriffen. Mg u. Cu sind im geschmolzenen Zustand in allen Verhältnissen mischbar und bilden zwei Verb. Cu₂Mg, F. 797°; Eutektikum (Cu₂Mg + Cu) 730° und ca. 21,5 At.-% Mg; CuMg₂, F. 570°; Eutektikum (Cu₂Mg + CuMg₂) 555° und zwischen 55 u. 57 At.-% Mg; Eutektikum (CuMg₂ + Mg) 485° und 85 At.-% Mg; Mg, F. 650°. Die Verb. sind beide sehr spröde und wie Mg gefärbt. Die von BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 794; C. 1902. II. 1497) angegebene Verb. CuMg existiert nicht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 1—33. 25/1. 1908. [19/10. 1907.] Göttingen. Inst f. anorg. Chemie.)

GROSCHUFF.

G. VOSS, *Die Legierungen: Nickel-Zinn, Nickel-Blei, Nickel-Thallium, Nickel-Wismut, Nickel-Chrom, Nickel-Magnesium, Nickel-Zink und Nickel-Cadmium*. Nickel und Zinn wurden in Porzellanröhren unter N₂ zusammengesmolzen (3,0 ccm Schmelze). F. des Ni 1451°, des Sn 231°. Ni bildet mit Sn Mischkrystalle; gesättigter 15% Sn bei 1135°, Eutektikum aus dem Krystall mit 15% Sn und der Verb. Ni₃Sn bei 1135° und 68,5% Ni. Die Cu-reicheren fl. Schmelzen zeigen zwei Mischungslücken. Die erste Lücke geht von 26—45% Ni bei 1262—1264°; bei dieser Temperatur bildet sich aus den beiden Schichten die Verb. Ni₃Sn, (cf. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 295; C. 1906. I. 79); bei 1162° entsteht aus Ni₃Sn₂ und Schmelze mit 65% Ni die Verb. Ni₂Sn. Die zweite Lücke geht von 3,5—18% Ni bei 775°; die beiden Schichten sind bei dieser Temperatur ebenfalls mit Ni₂Sn₂ im Gleichgewicht. Eutektikum (Ni₂Sn₂ + Sn) bei 1,3% Ni 3—6° unter dem F.

des Sn. Im festen Zustand bildet die Verb. Ni_3Sn bei 855° mit dem 15% Sn enthaltenden Mischkristall eine neue Verb. (deren Zus. wahrscheinlich Ni_4Sn), bezw. zerfällt bei 837° in diese neue Verb. und Ni_3Sn_2 . Zur mkr. Unters. wurden die Schiffe mit HCl geätzt. Die Legierungen sind bis etwa 60% Ni magnetisierbar; mit wachsendem Sn-Zusatz sinkt die Temperatur der magnetischen Umwandlung von 245° bis auf 190° , um zwischen 85 und 67% Ni (Mischkristall mit 15% Sn und Verb. Ni_4Sn) bei 190° und zwischen 67 und 60% (Verb. Ni_4Sn) bei 130° konstant zu bleiben; die Verb. Ni_3Sn_2 ist bei Zimmertemperatur nicht magnetisierbar.

Nickel und Blei wurden in Porzellanröhren (*Bleioxyd* greift Porzellan an) unter N_2 zusammengeschmolzen (3,3 ccm Schmelze). Ni und Pb sind sowohl im fl., wie im festen Zustand nur begrenzt mischbar und bilden keine Verb. Ni bildet mit Pb Mischkristalle bis 4% Pb; der gesättigte mit 4% Pb ist bei 1338° mit zwei fl. Schichten (Zus. 72, bzw. 16% Ni), unterhalb 1338° nur mit einer im Gleichgewicht; Eutektikum aus Mischkristall (mit 4% Pb) und reinem Pb in der Nähe des F. von Pb (327°). Die Umwandlungstemperatur des Ni wird durch Pb bis um ca. 5° erhöht und bleibt beim gesättigten Mischkristall von 4% Pb ab konstant.

Nickel und Thallium zeigen fast dasselbe Verhalten wie Ni und Pb. Ni bildet mit Tl Mischkristalle bis 3% Tl; der gesättigte Mischkristall ist bei 1386° mit zwei fl. Schichten mit 0, bzw. 90% Ni im Gleichgewicht und in geschmolzenem Tl unl. F. von Tl 302° . — Die Legierungen von 0–3% Tl waren silberweiß und oxydierten sich weniger leicht als reines Ni. Die Umwandlungstemperatur des Ni wird durch Tl-Zusatz bis um ca. 15° erniedrigt.

Nickel bildet mit Wismut Mischkristalle bis höchstens 0,5% Bi. Der gesättigte Mischkristall bildet mit Schmelze (ca. 32% Ni) bei 638° die Verb. NiBi . Die letztere gibt mit Schmelze (ca. 11% Ni) bei 437° die Verb. NiBi , welche mit Bi in der Nähe des F. von Bi (272°) eutektisch kristallisiert. Die Zus. der Verbb. ist infolge von Umhüllungen beim Kristallisieren nicht ganz sicher und hauptsächlich aus mkr. Beobachtungen (Ätzen der Schiffe geschah mit verd. HCl) erschlossen worden. Die Temperatur des magnetischen Umwandlungspunktes von Ni wird durch 0,5% Bi um ca. 20° erniedrigt; die beiden Verbb. sind nicht magnetisierbar.

Nickel und Chrom wurden in Porzellan-, von 0–20% Ni in Magnesia-gefäßen zusammengeschmolzen; das Porzellanschutrohr des Thermoclements wurde bei 0–20% Ni mit Pt-Blech und einer Magnesia-schicht umgeben. Ni und Cr bilden miteinander Mischkristalle, die bei etwa 42% Ni eine geringe Mischungslücke zeigen, in der die beiden gesättigten Mischkristalle bei ca. 1290° eutektisch kristallisieren. Die Magnetisierbarkeit schwindet schon bei Zusatz von 10% Cr; bei 2% Cr sinkt die Umwandlungstemperatur des Ni um 100° .

Nickel und Magnesium wurden bis 40% Ni in Glas, über 40% Ni in Porzellanröhren (die Perforierung der letzteren ließ sich durch rasches Arbeiten vermeiden; Magnesia-röhren konnten nicht angewandt werden, da Kohlenstoff aus dem elektrischen Kohlerobföfen in das Metall hineindiffundiert und Carbide bildete) unter H_2 zusammengeschmolzen. Ni und Mg bilden zwei Verbb.: Ni_2Mg (rötliche, dünne Blättchen), F. 1145° (da in der Nähe des F. ein horizontales Kurvenstück [von etwa 75–90%] gefunden wurde, bildet sich die Verb. möglicherweise, ebenso wie Ni_3Sn_2 , aus zwei fl. Schichten). NiMg_2 bildet sich bei 708° aus Ni_2Mg und Schmelze; Eutektikum ($\text{NiMg}_2 + \text{Mg}$) 512° und 34% Ni. Magnetische Umwandlungstemperatur bis 83% Ni bei 355° , von 83–55% Ni (Verb. Ni_2Mg) bei 235° ; NiMg_2 ist nicht magnetisierbar.

Nickel und Zink wurden wegen der Flüchtigkeit des Zn nur bis 21% Ni untersucht und in Porzellanröhren unter H_2 mit dem Gebläse zusammengeschmolzen.

Ni-Draht löst sich in Zn erheblich leichter als MERCK'Sches Ni-Pulver. In Übereinstimmung mit V. TAFEL (Metallurgie 4. 781 [1907]) fand Vf., daß sich eine unmagnetisierbare Verb. NiZn_3 (F. ca. 857°) bildet, welche mit Zn Mischkristalle bis 14,5% Ni gibt; der gesättigte Mischkristall mit 14,5% Ni kristallisiert mit Zn eutektisch in der Nähe des F. von Zn (419°).

Nickel und Cadmium wurden wegen der Flüchtigkeit des Cd nur bis 15% Ni untersucht. Bei 501° bildet sich aus einer unbekanntem Kristallart (die bei 405° [15% Ni] eine mit Volumenvermehrung verbundene Umwandlung zeigte) und Schmelze eine Verb., deren Formel wahrscheinlich NiCd_4 ; Eutektikum ($\text{NiCd}_4 + \text{Cd}$) in der Nähe des F. von Cd (321°). Die Legierungen waren unmagnetisch. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 34—71. 25/1. 1908. [9/11. 1907.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie der Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

M. Tiffeneau, *Mechanismus der chemischen Reaktionen: intermediäre Produkte und Strukturen*. Vf. legt den Unterschied zwischen intermediären Strukturen und ebensolchen Prodd. dar u. erörtert die Wichtigkeit ihrer Anwendung zur Erklärung der chemischen Erscheinungen. — 1. Intermediäre Prodd.: Vf. ist der Ansicht, daß dieselben, selbst hypothetisch, sehr häufig einen unentbehrlichen Wegweiser bilden, und daß auf dieselben nur dann verzichtet werden sollte, wenn unzweifelhaft Analogien deren Unwahrscheinlichkeit dartun, oder durch Verss. ihre Unmöglichkeit bewiesen wird. — 2. Intermediäre Strukturen: Ebenso wie die chemische Struktur eines Körpers eine schematische Erklärung seiner Eigenschaften ist, kann man als intermediäre Struktur jede schematische Erklärung seiner Umwandlungen betrachten. Der Wert dieser Schemata tritt nicht nur in den Rkk. ohne Umlagerung, z. B.: $2\text{R}\cdot\text{CHO} \rightarrow 2\text{R}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{—} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{R}$, sondern vor allem in den von molekularen Wanderungen begleiteten Rkk. zutage, wie sie vom Vf. kürzlich (S. 113 und C. 1907. II. 1788) bereits näher bezeichnet worden sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1221—27. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

Latham Clarke, *Methylidinormalpropylmethan*. Von den 18 möglichen Octanen sind 5 bekannt. Vf. beabsichtigt, wenn möglich, alle 13 der noch übrigen Isomeren zu synthetisieren und beschreibt in der vorliegenden Abhandlung das 4-Methylheptan oder Methylidinormalpropylmethan, das auf dem folgenden Wege gewonnen wurde:

Nach CONRAD und LIMPACH (LIEBIG'S Ann. 192. 153) dargestellter Äthylacetessigester enthält 2—10% des Diäthylderivats, das nicht entfernt zu werden braucht, weil die bei der Verseifung entstehenden Ketone durch fraktionierte Dest. getrennt werden können. Zur Überführung in das Ketongemisch wird der Ester 10 Stdn. lang mit 3 Mol. 10%ig. KOH gekocht und dann mit Wasserdampf destilliert. Die obere Schicht des Destillats wird einmal mit W. gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und mit einer langen HEMPELSchen Kolonne fraktioniert. Die nach 5-maliger Dest. konstant bei 101,8° sd. Fraktion ist Methylnormalpropylketon, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, die bei 138° sd. Fraktion 3-Äthyl-2-pentanone, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus 200 g des rohen Esters wurden 75 g des ersteren u. 6—7 g des letzteren Ketons erhalten. — Methylnormalpropylcarbinol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Darst.: Eine Lsg. von 190 g Methylnormalpropylketon in 360 g Ä. versetzt man innerhalb 2—3 Stdn. mit 105 g Na u. kleinen Mengen W. und fraktioniert nach beendigter Rk. die äth. Schicht. Nach drei Destst. wurden 102 g (52,5% der Theorie) Methylnormalpropylcarbinol, Kp_{760} . 119°, u. 35 g symm. Dimethyldipropylglykol, Kp . 220—224°, erhalten. Zur Überführung in 2-Jodpentan, $\text{CH}_3\text{CHJCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, wurde ein Gemisch aus 56 g des Car-

binols, 70 g Jod und 7 g rotem P nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur 3 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Ausbeute ca. 104 g.

2-Jodpentan wirkt auf Natriumacetessigester bei Anwendung der von CONRAD (l. c.) zur Darst. von Acetessigesterderivaten angegebenen Methode nur sehr unvollständig ein. An Stelle des erwarteten Prod. wurde fast ausschließlich Äthyl- β -amyläther, Propyläthylen und einige andere Prodd. erhalten. Dagegen konnte β -Amylacetessigsäureäthylester, $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3COCH[CH(CH_2)(C_3H_7)]CO_2C_2H_5$, auf die folgende Weise erhalten werden. Eine Lsg. von 85 g Acetessigester in 200 g reinem Bzl. versetzt man mit 15 g Na. Die nach 1-stdg. Erwärmen auf dem Dampfbade ungelöst gebliebene kleine Menge Na wird entfernt und die Lsg. mit 97,5 g ($\frac{3}{4}$ der theoretischen Menge) Jodpentan 15 Stdn. lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Dann läßt man 5–6 Stdn. lang stehen, dekantiert vom ausgeschiedenen NaJ ab und entfernt aus der klaren Lsg. ca. $\frac{3}{4}$ des Bzl. aus einem $CaCl_2$ -Bade (Kp. 120°). Versetzt man nun den Rückstand mit dem doppelten Volumen W., so scheidet sich, besonders in der Bzl.-Schicht, in reichlicher Menge eine Verbindung aus, deren Zus. der Formel $C_{11}H_{18}O_4$ entspricht. Sie bildet lange, faserige Nadeln (aus 95%ig. A.), F. 169°, ist ll. in h. A., Aceton, Essigester, Bzl., unl. in W., u. löst sich in wss. NaOH mit gelber, bald rot werdender Farbe. Aus der gelben alkal. Lsg. wird die Verb. durch HCl unverändert ausgefällt, während sich aus der rot gewordenen Lsg. eine rote, von der ursprünglichen vollkommen verschiedene Substanz ausscheidet. Die Verb., F. 169°, soll später eingehender untersucht werden. Das Filtrat von den weißen Krystallen, F. 169°, wurde über entwässertem K_2CO_3 getrocknet und fraktioniert, und ergab 56 g β -Amylacetessigester (57% der theoretischen, vom Jodpentan berechneten Menge), Kp₇₆₀. 226°. Der Ester hat einen angenehmen, an Löwenzahn erinnernden Geruch und ist mit organischen Lösungsmitteln leicht mischbar. Bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol. 10%ig. KOH geht er in β -Amylacetone (4-Methyl-2-heptanon), $C_8H_{16}O = CH_3COCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$, über (Ausbeute 50% der Theorie), Kp₇₆₀. 156°, riecht stark bananenartig, l. in organischen Lösungsmitteln. Das bei der Reduktion der äth. Lsg. des Ketons mit Na u. W. entstehende 4-Methyl-2-heptanol, $C_8H_{18}O$, Kp₇₆₃. 168°, riecht wie verd. käuflicher Amylalkohol u. löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln. Als Nebenprod. wird bei der Reduktion des Ketons in geringer Menge eine bei 285 bis 290° sd. Verb. erhalten, die wahrscheinlich das entsprechende Pinakolin darstellt. Wird in das auf dem Wasserbade auf 100° erwärmte Carbinol HJ bis zur Sättigung eingeleitet, so besteht die Fl. nach 1-stdg. Stehen fast vollkommen aus 2-Jod-4-methylheptan. Dieses wurde nochmals mit HJ gesättigt u. ohne weitere Reinigung in methylalkoh. Lsg. durch Reduktion mit konz. HCl u. granuliertem Zn in Methyl-dinormalpropylmethan, $C_8H_{18} = CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$, übergeführt. Das Octan muß längere Zeit (1 Monat lang) über Na stehen gelassen u. dann mehrere Stunden lang unter Rückfluß gekocht werden, um die letzten Spuren Halogen zu entfernen, die hartnäckig zurückgehalten werden. Ausbeute ca. 40% der Theorie. Kp₇₆₀. 118°, D¹⁵. 0,7217, n_D bei 25° = 1,3978. (Amer. Chem. Journ. 39. 87–96. Jan. 1908. [Mai 1907.] Cambridge. Mass.)

ALEXANDER.

K. Krassuski u. L. Duda, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Hexylenchlorhydrin und -oxyd und Tetramethyläthylenchlorhydrin und -oxyd*. Die Vff. haben nachfolgende Arbeit unternommen, um die noch wenig bekannte Klasse der α -Oxyamine an einigen entsprechenden Verb. näher zu studieren und ferner die Geschwindigkeit der Addition von NH_3 an α -Oxyde mit derjenigen von W. an dieselben Verb. zu vergleichen.

Einw. von NH_3 auf Hexylenoxyd. Als Ausgangsprod. diente Hexylen aus Mannit, an das man aus Natriumhypochlorit und Essigsäure darstellbare unter-

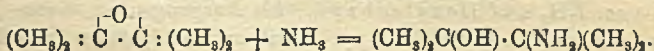
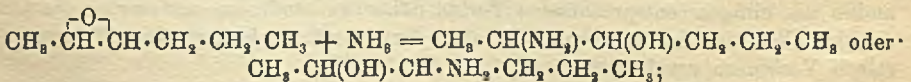
chlorige S. in bekannter Weise addiert. Das derart erhaltene Hexylenchlorhydrin wird unmittelbar durch Einw. von Pottasche und Ätzkali in Hexylenoxyd übergeführt. Dieses enthält noch Spuren von Hexylen und ungesättigten Chloriden u. wird durch Bearbeitung mit 1%iger Permanganatlsg. gereinigt; Kp. 109–110°. — Während Äthylenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak addiert, bedarf es beim Hexylenoxyd eines 5–6-stdg. Erhitzens im Einschmelzrohr auf 100° mit dem dreifachen Volumen an 33%ig. wss. Ammoniak. Aus der homogenen Reaktionsflüssigkeit wird das Oxyamin durch KOH abgeschieden, getrocknet und über Alkali destilliert; oder man entfernt zuerst das W. unter vermindertem Druck und fraktioniert alsdann die nachbleibende Base. Das *Hexylenoxyamin*, $C_6H_{16}ON$, ist eine wenig bewegliche Fl. von eigenartigem Geruch und vom Kp. 189,5–190,5°. Ausbeute: 60–70%. Die Verb. ist in W., A., Ä. ll. Das Chlorhydrat u. Chloroplatinat kristallisieren nicht. Außer dem normalen Reaktionsprod. entsteht ein *sekundäres Dioxiamin*, $(C_6H_{13}O)_2NH$, vom Kp. 260–280° in einer Ausbeute von 6%. Um nachzuweisen, daß das Hauptprod. der Rk. ein α -Oxyamin ist, wurde es mit Natriumnitrit u. verd. Essigsäure behandelt; man erhält den entsprechenden Keton. Letzterer konnte ebenfalls aus dem voraussichtlichen Zwischenprod. dieser Rk., dem α -Hexylen glykol. durch Erhitzen mit SS. dargestellt werden.

Einw. von NH_3 auf Hexylenchlorhydrin. Bei Zimmertemperatur findet mit 33%ig. Ammoniak kaum eine bemerkbare Rk. statt; bei 45° entsteht als Zwischenprod. Hexylenoxyd neben wenig Oxyamin. Die beste Ausbeute erhält man bei 100°; aus 15 g Ausgangsmaterial entstehen dann 9,2 g Oxyamin.

Einw. von Ammoniak auf Tetramethyläthylenoxyd. Das Tetramethyläthylen wurde aus Isobuttersäureäthylester u. Magnesiumjodmethyl erhalten, indem man das Einwirkungsprod. durch W. zersetzt und das erhaltene Dimethylisopropylcarbinol über wasserfreie Oxalsäure destilliert. Die Addition von ClOH wird, wie beim Hexylen beschrieben, ausgeführt. Das Chlorhydrin führt man in das Oxyd durch Dest. über gepulvertes KOH über. — Auch das Tetramethyläthylenoxyd addiert Ammoniak erst bei 100°; man erhitzt mit dem zehnfachen Volumen 33%ig. wss. Ammoniaks 10 Stdn. lang im Einschmelzrohr. Das *Tetramethyläthanolamin*, $C_8H_{18}ON$, wird aus der ammoniakalischen Lsg. durch Ätzkali abgeschieden und fraktioniert destilliert; F. 0–2°; Kp₇₆₀. 162–164°. Ausbeute 67%. Die sirupöse, eigenartig riechende Fl. hat die D₀, 0,9335; sie zieht aus der Luft W. an u. verwandelt sich in das Hydrat $C_8H_{18}ON + 6H_2O$ vom F. 30–32°; die durchsichtigen Täfelchen verlieren im Exsiccator über KOH ihr Krystallwasser und verwandeln sich in das flüssige, wasserfreie Oxyamin. Die gleiche Wirkung erzielt man durch Hinzugabe von trockenem KOH zu dem Hydrat. Umgekehrt erstarrt die wasserfreie Base mit W. unter Erwärmung zu einer krystallinischen Masse. — Wird das Oxyamin mit $NaNO_2$ und Eg. in wss. Lsg. behandelt, so erhält man hauptsächlich *Pinakon*, daneben entsteht auch *Pinakolin*.

Einw. von NH_3 auf Tetramethyläthylenchlorhydrin. Bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 45° erhält man aus dem Chlorhydrin mit wss. Ammoniak Tetramethyläthylenoxyd; nur durch längeres Erhitzen auf 100° im Einschmelzrohr entsteht das Oxyamin. Als Zwischenprod. der Einw. von NH_3 auf das Chlorhydrin erscheint also das Oxyd; Glykole hingegen konnten weder in diesem Fall, noch in früheren Fällen erhalten werden, obgleich wss. NH_3 zur Rk. genommen wurde.

Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen:

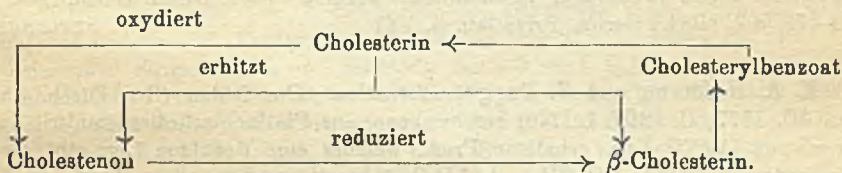


Die Vff. kommen zu folgenden Schlüssen: 1. Die Leichtigkeit der Anlagerung von NH_3 an α -Oxyde hängt nicht in so starker Weise von der Konstitution derselben ab, wie die Addition von W. — 2. Hierbei macht sich ein direkter Gegensatz in der Wirkung des Ammoniaks u. des W. geltend; in Fällen, wo NH_3 sich schwierig anlageret, findet eine Wasseraddition leicht statt und umgekehrt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, 1061—76; Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**, 84—99. 18/1. 1908. [16/7. 1907.] Warschau. Univ.-Lab.) LUTZ.

W. Tschelinzew, *Untersuchung über den Einfluß der Radikale auf den Charakter der komplementären Valenzen des Sauerstoffs*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, 1015—19. — C. 1907. I. 704.) LUTZ.

W. Tschelinzew, *Untersuchung eines Falles von Isomerie unter den Oxoniumverbindungen von Grignard und Baeyer*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, 1019 bis 1023. — C. 1907. I. 943.) LUTZ.

Otto Diels und Karl Linn, *Zur Kenntnis des Cholesterins*. (V. Mitteilung.) (Vgl. DIELS, ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1371; C. 1906. I. 1649.) Die Vff. weisen nach, daß dem *Cholesterin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, und dem *Cholestenon*, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$, ein und dasselbe Ringsystem zugrunde liegt, daß also diese Verb. in normalem Verhältnis eines sekundären Alkohols zum zugehörigen Keton stehen. — Während reines Cholesterin beim Erhitzen nicht verändert wird, gibt ein nicht ganz aschreies, Fe- und Zn-Verbb. enthaltendes Cholesterin, wie es bei der Darst. aus Eigelb gewonnen wird, beim Erhitzen auf $300\text{--}320^\circ$ neben Cholestenon ein Isomeres des Cholesterins, das β -Cholesterin. Dieses entsteht andererseits aus dem Cholestenon durch Reduktion und wird durch Benzoylchlorid in das bekannte Cholesterylbenzoat übergeführt, welches bei der Verseifung das gewöhnliche Cholesterin liefert. Es bestehen also folgende einfachen Beziehungen:



Zur Darst. des β -Cholesterins erhitzt man das gewöhnliche Cholesterin auf $310\text{--}315^\circ$ (Badtemperatur) bis zur Beendigung der Wasserstoffentw. und gießt die auf ca. 150° erkaltete Schmelze in Aceton, wobei das Cholestenon in Lsg. geht, und das β -Cholesterin sich als sandiges Pulver ausscheidet. Letzteres wird aus h. Aceton in Nadeln vom F. 160° erhalten, gibt beim Zusammenschmelzen mit Cholesterin eine Depression des F. auf ca. 138° , ist im allgemeinen in den einzelnen Lösungsmitteln schwieriger l. als das Cholesterin, liefert bei der Bromierung das gewöhnliche Dibromcholesterin und wird durch $\text{Na} + \text{Amylalkohol}$ zu α -Cholestanol reduziert. — Aus der bei der obigen Darst. erhaltenen Acetonmutterlauge wird durch vorsichtiges Eindampfen u. Umkristallisieren aus Methylalkohol u. schließlich aus Aceton das Cholestenon (F. $79\text{--}80^\circ$) in reinem Zustande gewonnen. — Beim Erhitzen des β -Cholesterins mit Benzoylchlorid zunächst auf $150\text{--}165^\circ$ und schließlich auf $190\text{--}195^\circ$ wird das bekannte *Benzoylcholesterin* erhalten, das durch seinen doppelten F. identifiziert wird. — Beim Kochen mit alkoh. KOH gibt die Benzoylverb. das gewöhnliche Cholesterin vom F. 148° . — Zur Überführung des Cholestenons in β -Cholesterin wird das Keton in sd. A. gelöst und Na eingetragen. Aus dem

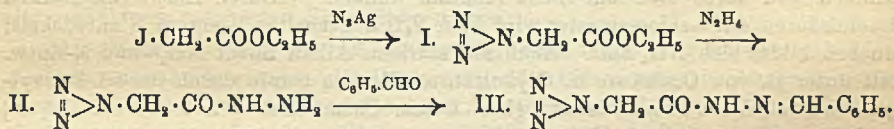
durch Verdünnen mit W. und Ansäuern mit HCl erhaltenen, krystallinischen Nd. wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton das β -Cholesterin in breiten Prismen vom F. 160° gewonnen. Die alkoh., bezw. acetonischen Mutterlaugen geben Gemische von verschiedenen Substanzen, vermutlich β -Cholesterin, β -Cholestanol und vielleicht auch Cholesterin. — Durch vergleichende Schmelzpunkts- und optische Bestat. wurde für die aus Gallensteinen, Eigelb und Gehirn gewonnenen Cholesterine die Identität festgestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 260—66. 8/2. [21/1.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Paul Hoering, *Bemerkung zur Abhandlung von J. Houben und Karl Führer: Über Alkylglykolchlorhydrinäther und ihre Umwandlungen.* Vf. unterzieht die Mitteilung der genannten Autoren (S. 447) einer kritischen Besprechung, in welcher er unter anderem hervorhebt, daß die Frage, wie *Natriumäthylat auf die Dihalogenide von Propenylphenoläthern und deren Derivate* (und damit auch auf die von ihnen sich ableitenden *Halohydrinäther*) einwirkt, im Anschluß an die älteren Arbeiten von HELL u. POND von ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2174; C. 1907. II. 234) bereits nahezu vollständig gelöst sei. Ferner macht er darauf aufmerksam, daß die angekündigten Verss., die Glykolchlorhydrinäther mit Ätznatron zu verseifen und dann in die Ketone umzuwandeln, resultatlos verlaufen dürften, da die hierbei als Zwischenprodd. auftretenden ungesättigten Äther ($\text{Alk}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{R})\text{:CH}_2$, zwar von Säuren in der angedeuteten Richtung leicht verändert werde, gegen Alkalien aber im allgemeinen durchaus beständig sind. In Verb., wie dem gegen alkoh. Kali ebenfalls sehr widerstandsfähigen Propenylbenzoldibromid, ist es dagegen gelungen, mit Natriumacetat zuerst das α -Bromatom zu ersetzen und so ein Acetat zu gewinnen, in welchem nunmehr auch das zweite Bromatom leicht mittels Alkali eliminiert werden konnte. Bei sehr reaktionsfähigen Dibromiden läßt sich eine glatte, von keiner Substitution begleitete HBr Abspaltung oft in der Weise erzielen, daß man das Natriumäthylat durch *Mentholnatrium* ersetzt; die betreffenden Verss. sollen in kurzem veröffentlicht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 173—75. 8/2. [10/1.] Berlin. Privatlab. d. Vf.) STELZNER.

K. A. Hofmann und G. Bugge, *Platinblau.* Das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1777; C. 1907. I. 1740) beschriebene, aus Platinchlorürdisacetonitril durch Einw. von AgNO_3 -Lsg. erhaltene Prod., welches eine tiefblaue Lsg. gibt, ist als *Platoacetamid*, $\text{Pt}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, erkannt worden. Zur Darst. schüttelt man gleiche Teile Platinchlorürdisacetonitril und Ag_2SO_4 mit der 5-fachen Menge W. mehrere Stunden bei Zimmertemperatur. Wenn die Blaufärbung nicht mehr zunimmt, mischt man mit dem 10-fachen Volumen Methylalkohol, filtriert und fällt mit Ä. Bei nochmaliger, langsamer Fällung mit Ä. erhält man tiefblaue Krystalle mit roten Reflexen (günstig wirkt dabei die Ggw. von ca. 0,1% H_2SO_4). Das Mol.-Gew. durch Gefrierpunkt in W. ergab 334 (statt 329). Die Lichtabsorption erstreckt sich auf das äußere, weniger brechbare Rot und auf das Gelb in der Nähe der Na-Linie. Läßt man die Lsg. mit konz. HCl und der berechneten Menge KCl im Vakuum über H_2SO_4 eindunsten, so krystallisiert Platinchlorürchlorkalium neben sehr wenig Kaliumchloroplatinat aus; die Verb. enthält also zweiwertiges Pt. Daß der Substanz Acetamid zugrunde liegt, ist daraus zu schließen, daß Platinchlorürchlorkalium und Acetamid in W. mit AgNO_3 die gleiche Blaufärbung liefern. — Die B. findet statt, indem die durch Fällung des AgCl frei werdende Mineralsäure die Anlagerung von W. an das Nitril bewirkt; aus dem gebildeten Oxyplatoacetamid tritt W. aus, während das Pt durch normale Valenzen sich an den N kettet. — Das Ag-Salz kann durch Thallosulfat oder Natriumacetat ersetzt werden. (Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 41. 312—14. 8/2. [11/1.] München. Chem. Lab. der K. Akad. der Wiss.) JOST.

Th Curtius, August Darapsky u. August Bockmühl, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoacetamid und Diazoessigester*. Während Diazoacetamid mit Alkalien infolge intramolekularer Umlagerung in 5-Triazolol, bezw. 5 Oxy-1,2,3-triazolol übergeht (vgl. CURTIUS, THOMPSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4140; C. 1907. I. 278), ist es nicht gelungen, durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Diazoessigester unter Zwischenbildung von Diazoacetylhydrazin in analoger Weise N-Amino-triazolol zu erhalten; es findet selbst bei anhaltendem Erhitzen keinerlei Rk. statt. Bei Einw. von Hydrazin auf Diazoacetamid erhielten Vff. unter NH_3 -Entw. das Hydrazid der Azidoessigsäure (II.), das auch aus Diazoessigester, aber nur durch Einw. von überschüssigem, wasserfreiem Hydrazin unter lebhafter NH_3 -Entw. erhältlich ist. Vff. haben schließlich aus Jodessigester und Stickstoffalber den bisher unbekannt Azidoessigester (I.) dargestellt u. diesen in sein Hydrazid übergeführt; letzteres liefert mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt, das sich als völlig identisch erwies mit dem Benzalderivat (III.) der aus Diazoacetamid und Hydrazinhydrat bereiteten Verb.:



Zur Darst. von *Diazoacetamid*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3$ (vgl. CURTIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 958; Journ. f. prakt. Ch. [2] 38 411), empfehlen Vff., 150 g Diazoessigsäuremethyl-ester mit 1 l 10%ig. NH_3 nach erfolgter Lsg. bei Zimmertemperatur 3 Monate stehen zu lassen u. dann im Vakuum einzudunsten (Ausbeute an reiner Verb. 26,6% der Theorie). — I. Beim längeren Digerieren dieser Verb. mit Hydrazinhydrat auf 60—70°, Eindampfen im Vakuum über H_2SO_4 , Lösen des nicht kristallisierenden Sirups in W. und Schütteln der mit verd. H_2SO_4 angesäuerten Lsg. mit Benzaldehyd erhält man *Azidoessigsäurebenzaldehydhydrazid*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_5$ (III.); Nadeln (aus h. A. nach vorherigem Auswaschen mit Ä.), F. 149° unter Gasentw.; ll. in w. A., wl. in Ä. und k. Bzl., unl. in W. Beim Einkochen mit verd. H_2SO_4 geht mit den Wasserdämpfen zunächst Benzaldehyd über, später lebhaftes N-Entw., beim Erkalten fällt Hydrazinsulfat aus; mit Alkali übersättigt, gibt die H_2SO_4 -Lsg. NH_3 . — II. Schüttelt man Diazoessigsäuremethyl- oder -äthylester mit überschüssigem, wasserfreiem Hydrazin, so erhält man sofort unter spontaner Erwärmung und heftiger NH_3 -Entw. eine homogene Mischung. Nach kurzem Stehen übersättigt man unter Eiskühlung mit verd. H_2SO_4 , filtriert vom wl. Hydrazinsulfat ab und versetzt mit Benzaldehyd. Die zunächst entstehende Fällung von Benzalazin wird rasch abfiltriert und aus dem Filtrat durch weiteren Benzaldehyd *Benzalazidoessigsäurehydrazid* (III.) abgeschieden. — III. Das aus 6 g Stickstoffkalium (in W.) und 80 ccm n. AgNO_3 -Lsg. erhaltene, mit W., A. u. Ä. gewaschene N_2Ag wird in eine Lsg. von 10,7 g Jodessigester (Kp_{90} . 78°) in 50 ccm Ä. eingetragen, nach 12-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur noch 6 Stdn. bei 50° am Rückflußkühler digeriert, vom AgJ u. unverbrauchten N_2Ag abfiltriert, das Filtrat bis zur Hälfte abdestilliert, mit 7,3 g (2 Mol.) Diäthylamin versetzt und 12 Stdn. sich selbst überlassen. Durch fraktionierte Dest. im Vakuum der mit W. und stark verd. HCl gewaschenen und getrockneten äth. Lsg. wird der reine *Azidoessigsäureäthylester*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, als farbloses, leicht bewegliches Öl erhalten; Kp_{21} . 75°; Geruch an

Chloressigester erinnernd. Nach Zusatz von überschüssigem Hydrazinhydrat und Stehenlassen im Vakuum über H_2SO_4 hinterbleibt *Azidoessigsäurehydrazid* als farblos, nicht krystallisierender Sirup. Durch Lösen in W., Ansäuern mit wss. H_2SO_4 und Schütteln mit Benzaldehyd wird leicht Benzalazidoessigsäurehydrazid (III.) erhalten. — Letzteres gibt beim Verreiben mit k. konz. HCl und mehrmaligem Ausschütteln mit Ä. bei völligem Verdunsten im Vakuum das äußerst hygroskopische Azidoessigsäurehydrazidchlorhydrat; auch B. von Hydrazindichlorhydrat durch eine sekundäre Spaltung des primär entstandenen Azidoessigsäurehydrazids in Hydrazin und freie Azidoessigsäure wurde von den Vf. hierbei beobachtet.

Versetzt man die wss., eiskalte Lsg. obigen Chlorhydrats mit $NaNO_2$, so trübt sich die Mischung sofort unter B. von *Azidoessigsäureazid*, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_2$; explosives, farbloses, ungemein scharf und stechend riechendes Öl (aus Ä.), unl. in W. Beim Erwärmen desselben mit Alkali erfolgt rasch Verseifung zu azidoessigsäurem u. stickstoffwasserstoffsäurem Alkali. Liefert mit Hydrazin wieder Azidoessigsäurehydrazid zurück. — *Azidoessigsäure*, $N_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wurde bisher nur in geringer Menge durch Zers. von azidoessigsäurem Ba in wss. Lsg. mit H_2SO_4 erhalten; scharf riechende, farblose Fl. von stark saurer Rk. — Na-Salz, krystallinisch, sl. in W. — Ba-Salz, Tafeln. — $N_3 \cdot CH_2 \cdot COOAg$, Nadeln (aus h. W.), verpufft beim Erhitzen und färbt sich am Licht langsam dunkel. — Durch Einw. von starken Mineralsäuren auf Azidoessigester wird kein N_2H abgespalten, sondern N entwickelt; daneben bildet sich NH_4 -Salz. Auch mit starkem Alkali findet NH_3 - und N-Entw. statt unter B. von Oxalsäure u. Glykolsäure. Erstere wurde durch ihr wl. Phenylhydrazinsalz (F. 176°) identifiziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 344–56. 8/2. [13/1.]* Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

VOLLAND.

Th. Curtius, August Darapsky u. Ernst Müller, *Über Nitrosodiglykolamid-säureester und Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid*. Wie im vorstehenden Ref. erwähnt, wird Diazoessigester von Hydrazinhydrat selbst bei anhaltendem Erhitzen nicht angegriffen. Vf. haben nun beobachtet, daß der aus einem käuflich bezogenen Präparat von salzsaurem Glycinmethylester in üblicher Weise bereitete, aber nicht fraktionierte rohe Diazoester lebhaft mit Hydrazinhydrat u. B. des Hydrazids der Nitrosodiglykolamidsäure reagierte. Bei der fraktionierten Dest. dieses rohen Diazoesters im Vakuum ging nur wenig Diazoessigsäuremethylester, in der Hauptsache aber *Nitrosodiglykolamidsäuremethylester*, $C_6H_{10}O_6N_2 = NO \cdot N \langle (CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)_2 \rangle$, über; zähes, gelbes Öl, Kp_{17} . 162°; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. Der erwähnte sog. salzsaure Glycinmethylester bestand somit zum größten Teil aus salzsaurem Diglykolamidsäureester, der mit HNO_2 die entsprechende Nitroverb. lieferte.

Äquimolekulare Mengen Nitrosodiglykolamidsäureester und Hydrazinhydrat erstarren rasch unter lebhafter Erwärmung zu einem Krystallbrei von *Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid*, $C_4H_{10}O_6N_6 = NO \cdot N \langle (CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)_2 \rangle$; große rhombische oder monokline Tafeln (aus w. W.), F. 175° unter Zers. Zeigt die LIEBERMANNsche Rk. und entwickelt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Stickstoffwasserstoff. Gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd in wss. Lsg. *Dibenzalnitrosodiglykolamidsäurehydrazid*, $C_{18}H_{18}O_6N_6 = NO \cdot N \langle (CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2 \rangle$; weißer Nd., F. 215° unter Zers., kaum l. in sd. A., unl. in W. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosork. — Versetzt man eine essigsäure Lsg. von Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid mit $NaNO_2$ und etwas HCl unter guter Kühlung, so scheidet sich *Nitrosodiglykolamidsäureazid*, $NO \cdot N \langle (CH_2 \cdot CO \cdot N_2)_2 \rangle$, ab; gelbes Öl von eigentümlichem Geruch, l. in Ä. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 356–58. 8/2. [13/1.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

VOLLAND.

Rudolph Bauer, *Über Oxalsäureimidchloride. Berichtigung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2650; C. 1907. II. 223.) Das *p*-Methylsatin schmilzt nicht, wie l. c. angegeben, bei 155°, sondern bei 187° (vgl. OSTROMISLENSKI, S. 456). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 450. 2/8. [14/1.]) SCHMIDT.

G. Favrel, *Einwirkung der Diazochloride auf die α - oder γ -Bromacetessigester.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 191; C. 1907. II. 1061.) Die γ -Bromacetessigester verhalten sich den Diazochloriden gegenüber genau so, wie die γ -Chloracetessigester. — *Phenylhydrazon-3 des Brom-1-butandion-2,3-säureäthylesters*, $C_{12}H_{13}O_3N_2Br = BrCH_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 78 bis 80°. Als Nebenprod. entsteht etwas *Diphenylformazyäthylformiat*, F. 117°. — *o- und p-Toluyldiazon-3 des Brom-1-butandion-2,3-säureäthylesters*, $C_{12}H_{15}O_3N_2Br$, Krystalle aus A., F. 108—110°, bezw. 82—83°. — *Phenylhydrazon-3*, bezw. *o-Toluyldiazon-3 des Brom-1-butandion-2,3-säuremethylesters*, $C_{11}H_{11}O_3N_2Br$, bezw. $C_{12}H_{13}O_3N_2Br$, F. 104—105°, bezw. 139—140°. — Im Gegensatz zum α -Chloracetessigester bildet der α -Bromacetessigester mit den Diazochloriden Körper, deren Zus. mit derjenigen der Hydrazon-3 der Brom-1-butandion-2,3-säureester übereinstimmt. Die Einw. der Diazochloride auf die α - oder γ -Bromacetessigester kann also nicht zur Unterscheidung der beiden Esterreihen dienen.

Der α -Bromacetessigester ist sehr wenig beständig; er geht oberhalb 0° in wenigen Augenblicken unter plötzlich auftretender Wärmeentw. in den γ -Bromester über. — Nimmt man die Bromierung des Acetessigesters durch die äquimolekulare Menge Brom bei —15 und —20° vor, so erhält man den γ -Dibromacetessigester. — *p-Toluyldiazon-3 des Dibrom-1-butandion-2,3-säureäthylesters*, $C_{12}H_{14}O_3N_2Br_2$, F. 102 bis 103°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1238—41. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

Peter Bergell u. Johannes Feigl, *Über neue Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak.* 2. Mitteilung. *Diglycinimid*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (vgl. BERGELL, Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 207; C. 1907. I. 1317), ist gegen SS. sehr widerstandsfähig, gegen Alkalien ungemein empfindlich. Bei Behandlung mit NaOH in der Wärme wurden $\frac{2}{3}$ des gesamten N als NH_3 ausgetrieben, ebenso mit $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ in der Wärme. NaOH ist bereits in der Kälte wirksam; relativ beständig ist Diglycinimid in der Kälte gegen MgO und $NaHCO_3$. — *Benzoyldiglycinimid* ließ sich mit ganz verd. NaOH in Hippursäure, Glykokoll und NH_3 zerlegen. Durch Fermente (Magensaft und Pankreassaft) waren Diglycinimid u. Benzoyldiglycinimid nicht spaltbar. — Zur Darst. des *Alaninglycinimids* wurde das Methylchloridacetimid (aus Chlorpropionitril und Chloressigsäure) dargestellt; Einw. des NH_3 in der Wärme führt zu Zers.; nur bei Einw. unter guter Kühlung entsteht in geringer Ausbeute das Hydrochlorat des Alaninglycinimids.

Für die Anlagerung der Chloressigsäure an das Chloracetonitril wird am besten im geschlossenen Rohr 40 Stdn. auf 105° erhitzt (Ausbeute an Dichloridacetimid 69%). Zur Amidierung wird mit Vorteil das gepulverte Dichloridacetimid in die doppelte Gewichtsmenge 25%ig. wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur langsam eingetragen. Das reine *Diglycinimidchlorhydrat* (gereinigt durch Fällung mit absol. A. aus der wss. Lsg.), aus A. verfilzte, feine Nadelchen; aus W. derbe, prismatische Täfelchen. Besitzt sauren Geschmack. — *Diglycinimidplatinchlorid*, $(NH_4CH_2CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2NH_2)_2PtCl_6$, aus h. W. prismatische Blättchen, mit $HgCl_2$, $CdCl_2$, gleichfalls Doppelsalze. — Mit Phosphormolybdänsäure in wenig verd. Lsgg. gelbe, krystallinische Fällung; aus h. W. dreiseitige Prismen. Mit Phosphorwolframsäure schon in sehr verd. Lsgg. amorphe, weiße Ndd. — *Diglycinimidpikrat*, $NH_4CH_2 \cdot$

CO·NH·CO·CH₂NH₂·C₆H₅(NO₂)₃OH, aus h. verd. A. lange Nadeln, F. 231°. — *Diglycinimidpikrolonat*, NH₂CH₂CO·NH·CO·CH₂NH₂·C₁₀H₈N₄O₆, aus 50%igem A. spitze Blättchen. Zersetzungspunkt 212°. — *Benzoyldiglycinimid*, C₆H₅CO·NH·CH₂·CO·NH·CO·CH₂NH₂. 3 g Diglycinimidchlorhydrat, mit 10 ccm W. gelöst und mit einer Lsg. von 1,7 g Natriumbicarbonat versetzt. Unter guter Kühlung werden 1,7 g Natriumbicarbonat u. 2,5 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Aus A. weiße, mikrokristallinische Aggregate, F. 231°, Ausbeute fast quantitativ. In W. fast unl., ll. in h. A., wl. in Methylalkohol, k. A., fast unl. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl., PAe. Ist indifferent und besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. In der Kälte gegen verd. Laugen ziemlich beständig. Wird von verd. HCl nicht, von starker HCl zerlegt. — *Carbäthoxyldiglycinimid*, C₂H₅O·CO·NH·CH₂CO·NH·CO·CH₂NH₂. 3 g Diglycinimidchlorhydrat, in wenig W. gel., werden mit einer Lsg. von 1,7 g Natriumbicarbonat in 10 ccm W. versetzt, unter guter Kühlung 5,5 g chlorkohlensaures Äthyl und 5 g Natriumbicarbonat, in 24 ccm W. gel., binzugesetzt. Nach beendeter Rk. neutralisiert man mit n. HCl, extrahiert die im Vakuum bei 45° völlig eingeeengte M. mit Aceton, woraus die Substanz dann auskristallisiert. Ausbeute 88%. L. in A.; kann daraus durch Bzl. oder PAe. gefällt werden. Blättchen, F. 172°, über 230° Zers. Unl. in k. und h. W., wl. in k. A. und Aceton, fast unl. in PAe., Ä., Bzl. — *Chloracetyldiglycinimid*, Cl·CH₂CO·NH₂CH₂CO·NH·CO·CH₂NH₂. Darst. wie beim Carbäthoxykörper. Aus h. A. dünne Prismen. Ausbeute 67%, F. 174°. Unl. in k., wl. in h. W. Sehr empfindlich gegen Alkalien u. NH₃. Wl. in Aceton, Chlf., k. A., fast unl. in Ä., PAe., Bzl. — Bei Einw. des NH₃ entstandene Körper C₆H₅N₃O₃ (Mol.-Gew. 171). Aus verd. A. derbe Spieße, F. 228°. Ll. in W., wl. in A., Chlf., unl. in Bzl., Ä., Aceton, PAe. In wss. Lsg. schwach sauer. — *Chlorpropionitril*, Cl·CH(CH₃)·CN. Zu 100 g PCl₅ werden unter starker Kühlung 50 g Aldehydecyanhydrin zugetropft, dann aus dem Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum möglichst alle HCl entfernt, dann auf dem Wasserbade bei 50° alles Destillierbare übergetrieben, das Destillat einer fraktionierten Dest. unterworfen. Kp. bei gewöhnlichem Druck 122,5—123°. Ausbeute ca. 20 g. — *Methyldichlordiacetimid*, CH₃·CHCl·CO·NH·CO·CH₂Cl. Molekulare Mengen Chlorpropionitril und Chloressigsäure werden gemischt, 20 Stdn. im Rohr auf 103° erhitzt. Aus heißer Benzollsg. nach dem Versetzen mit PAe. Nadelchen, F. 108°. Leicht l. in k. A. und Methylalkohol, h. Chlf., CCl₄, wl. in PAe., Bzl., Toluol, Ä., Aceton, W., fast unl. in CS₂. — *Alanylglycinimidchlorhydrat*, CH₃·CH(NH₂)CO·NH·CO·CH₂·NH₂·HCl. Nadelchen. Sintert bei 230°, schm. bei 236°. Ll. in W., beständig in saurer Lsg., von Alkalien schon in der Kälte zers. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 258—87. 28/1. 1908. [7/12. 1907.])

RONA.

A. Peratoner u. E. Azzarello, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf das Cyan und seine Derivate*. I. Cyan. (Gaz. chim. ital. 38. I. 76—95. — C. 1907. II. 1491.)

ROTH-Cöthen.

A. Tamburello u. A. Milazzo, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf Cyan und seine Derivate*. II. Halogenverbindungen. (Gaz. chim. ital. 38. I. 95—102. — C. 1907. II. 1738.)

ROTH-Cöthen.

A. Peratoner u. F. C. Palazzo, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf das Cyan und seine Derivate*. III. Blausäure. (Gaz. chim. ital. 38. I. 102—28. — C. 1908. I. 21 u. 625.)

ROTH-Cöthen.

K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, *Einwirkung von alkalischem Queck-*

silbercyanid auf Halogenäthylen und -acetylen. Durch Zusatz von KOH erlangt Hg-Cyanidlg. eine unerwartete Reaktionsfähigkeit. Während die wss. Lsg. beim Einleiten von reinem Acetylen keinerlei Abscheidung gibt, erhält man bei Ggw. von einigen % KOH sofort weißes Hg-Acetylid. — Schüttelt man Acetylentetrambromid mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in W. + KOH, so scheidet sich allmählich das Quecksilbercyanidbromid in glänzenden Blättchen ab, und der intensive Geruch des Dibromacetylidens macht sich geltend. Werden dann, nach 10-stdg. Einw., die l. Salze mit W. ausgewaschen und der Rückstand in w. Ä. gelöst, so hinterbleiben beim Eindunsten der Lsg. Krystalle, denen polymeres Dibromacetyliden als widerlich riechendes Öl anhaftet. Zur Reinigung fällt man die h. alkoh. Lsg. mit W. und krystallisiert aus Ä. um. Das so erhaltene *Mercuritribromäthylenid*, $\text{Hg}(\text{CBr} : \text{CBr})_2$, bildet doppeltbrechende Prismen von lebhaften Polarisationsfarben; F. 141° ; l. in A. und Ä. H. W. wirkt nicht ein; auch sd. 10%ige HCl greift kaum an; durch Einw. von gelber Schwefelammoniumlg. entsteht Schwefelquecksilber und Tribromäthylen; h. KCN-Lsg. in großem Überschuß spaltet sehr langsam unter B. von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und Tribromäthylen.

Mercuritrichloräthylenid, $\text{Hg}(\text{CCl} : \text{CCl})_2$, bereitet man durch Schütteln von Trichloräthylen mit alkal. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lsg. Nach mehrtägiger Einw. trennt man die ölige Schicht ab u. dampft ein; farblose, stark glänzende, doppeltbrechende Platten aus Ä.; F. 83° ; ll. in Ä., A. und Trichloräthylen. Gelbes Schwefelammonium spaltet unter Abscheidung von Schwefelquecksilber Trichloräthylen ab; Sodapermanganatlg. wird reduziert; h. 10%ige HCl ist fast wirkungslos, auch KCN greift nur sehr langsam an. Mit Wasserdämpfen scheint die Verb. unzers. flüchtig zu sein. — *Mercurichloracetylid*, $\text{Hg}(\text{C} : \text{CCl})_2$, erhält man durch Einleiten von *Chloracetylen*, das durch Erwärmen von Trichloräthylen mit alkoh. KOH und Waschen des Gases mit W. und konz. H_2SO_4 gewonnen wird, in alkal. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lsg. Dünne, rechteckige, stark glänzende, doppeltbrechende Platten aus A., die parallel den Diagonalen auslöschen; F. 185° ; verpufft bei 195° unter Feuererscheinung und starker Rußbildung. Durch h. HCl tritt nur langsam Spaltung ein; w. KCN-Lsg. entwickelt ein leicht entzündliches Gas (Monochloracetylen). HgCl_2 -Lsg. liefert lanzettförmige Kryställchen, die sich sehr leicht in KOH lösen; aus dieser Lsg. fallen durch Essigsäure weiße, in HCl l. Flocken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 314—17. 8/2. [15/1.] München. Chem. Lab. der K. Akad. der Wiss.) JOST.

K. A. Hofmann u. H. Wagner, *Die Reaktionsfähigkeit des Quecksilbercyanids.* Obwohl das Quecksilbercyanid in wss. Lsg. den elektrischen Strom nicht meßbar leitet, reagiert es, entgegen der weit verbreiteten Anschauung, sowohl mit gewissen Ag-Salzen wie mit KOH. Bei der Trennung des Pd von anderen Platinmetallen fällt man ersteres als Cyanür mittels Hg-Cyanid. Da aber die Lsgg. HCl enthalten, könnte sekundär entstandener HCN die Fällung bewirken; doch liefert auch Palladiumsulfat, dessen S. in verd. Zustände Hg-Cyanid nicht angreift, sofort helle Flocken von Pd-Cyanür. — Auch gegen Ag-Salze, die allgemein zum Nachweis u. zur Best. von Cyanionen dienen, zeigen die Cyangruppen, trotz des Mangels an elektrischer Dissoziation, eine ähnlich schnelle Wirksamkeit, wie man sie sonst nur den Ionen zuschreibt. Man erhält schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich Cyansilber, wenn man Ag-Acetat oder -Nitrit mit Hg-Cyanid in wss. Lsg. zusammenbringt. Da bei der Umsetzung mit Ag-Acetat neben AgCN auch Hg-Acetat entsteht, welches AgCN löst, so ist die Fällung in diesem Falle unvollständig.

Beim Einengen solcher AgCN-Lsg. (äquivalente Mengen) krystallisiert das Doppelsalz *Quecksilbercyanid-Quecksilberacetat*, $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, in langen, zugespitzten, doppeltbrechenden Prismen. In der klaren wss. Lsg. erzeugt Ag-Acetat erst bei starkem Überschuß eine weiße Trübung. Mit Rücksicht auf das Massen-

wirkungsgesetz muß mit dem Steigen der Konzentration an Hg-Acetat auch die des Silberacetats erhöht werden, um Cyansilber abzuscheiden. — Mit Ag_2SO_4 liefert Hg-Cyanid bedeutend weniger AgCN , und AgNO_3 erzeugt nur in starker Verdünnung eine helle Trübung. Aus konzentrierterer Lsg. fällt sofort das wl. Doppelsalz $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ in farblosen Prismen. Hier wie beim Sulfat kommt die Komplexbildung zustande durch Zusammentritt von Ionen mit einem Neutralteil. — 10%ige KOH löst $\text{Hg}(\text{CN})_2$ im Vergleich zu reinem W. sehr schnell und reichlich (ca. 1 : 5); die Lsg. wirkt stark oxydierend gegen A., Glycerin usw. und bildet, unter Hg-Abscheidung, mit Benzaldehyd Benzoin und mit Pikrinsäure isopurpursaures K. — Löst man 13 g Hg-Cyanid in einer Lsg. von 13 g reinem KOH in 20 g Wasser bei 40°, so krystallisiert bei + 5° das *Anlagerungsprodukt* $[\text{Hg}(\text{CN})_2]_n \cdot \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in stark glänzenden, farblosen Prismen; sll. in W. mit stark alkal. Reaktion; AgNO_3 fällt sofort reines AgCN . — Verwendet man auf 13 g Hg-Cyanid 26 g KOH in 40 ccm W., so erhält man die *Verb. Hg(CN)₂ · KOH*; langgestreckte, farblose Platten mit rhombischem Umriß, die sehr lebhaft Polarisationsfarben zeigen. — Beim Behandeln von gepulvertem $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit gesättigter KOH entsteht, namentlich bei 40°, sofort gelbes HgO , das sich beim Verdünnen wieder klar löst. Bringt man das gelbe Quecksilberoxyd-Cyanidlaugengemisch auf Ton und läßt feuchte Luft zutreten, so findet in dem Maße, wie die Lauge eingesaugt wird, teilweise Wiedervereinigung von Oxyd und Cyanid zu basischem Oxycyanid statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 317—21. 8/2. [15/1.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) JOST.

G. Blanc, *Über die 2,2-Dimethyl- und 2-Isopropylcyclopropan-carbonsäure*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 897.) Nachzutragen ist folgendes. *2-Isopropylcyclopropan-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$, Kp₁₀. 90°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1241—47. 20/12. 1907. Paris. Organ. Lab. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

N. Demjanow u. M. Dojarenko, *Beiträge zur Aufklärung der Frage über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pentamethylendiamin*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1000—15. — C. 1907. II. 1158.) LUTZ.

N. Demjanow, *Die Ringerweiterung bei den cyclischen Aminen mit der Seitenkette CH_2NH_2* . *Über den Alkohol aus dem Amin $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$* . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1077—85. — C. 1908. I. 123.) LUTZ.

N. Demjanow u. K. Fortunatow, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des Trimethylencarbinols und einiger Derivate desselben*. In Ergänzung eines früheren Artikels (vgl. Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges., S. 124) ist nachzutragen, daß beim Behandeln des Trimethylencarbinols mit wss., bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure ein Monobromid und ein Gemenge von Dibromiden entsteht. Das *Monobromid* vom Kp. 103° hat wahrscheinlich die Konstitution eines Trimethylenderivates, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. — Der Hauptbestandteil der Dibromide ist die *Verbindung* $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2$ (Fraktionen vom Kp. 170—174° und 174—180°). Daneben entsteht in geringerer Menge das *Dibromid* $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ vom Kp. 196° und das *Dibromid* $\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ (Fraktion vom Kp. 156—169°). Die ersten beiden wurden nachgewiesen, indem man die entsprechenden Fraktionen durch KCN in die Nitrile u. diese in die entsprechenden SS. überführte; es entstanden *α-Methylglutarsäure* aus dem ersten und *Adipinsäure* aus dem zweiten Dibromid. Die Natur des dritten Dibromids konnte dadurch erkannt werden, daß man die entsprechende

Fraktion mit PbO und W. erhitzte und eine Fl. mit Aldehydrkk. erhielt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1085—94. 18/1. Petrowskoe-Rasumowskoe bei Moskau. Lab. d. landw. Inst.) LUTZ.

N. Demjanow, *Die Umwandlung des Tetramethylenringes in den Trimethylenring.* (Vergl. KISHNER, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 304; C. 1905. I. 1703.) PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 65. 950) erhielt bei der Einw. von salpetriger S. auf *Cyclobutylamin*, $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2}$, einen Alkohol, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, dem er auf Grund der Entstehungsweise und der B. des Bromids, $\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, die Formel $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}}$ zuschrieb. In der Erwägung, daß bei solchen mit tiefgreifender Isomerisation verbundenen Rkk. die Entstehungsweise nicht die Strukturformel begründet, und daß andererseits auch der Alkohol $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}}$ (vergl. vorstehendes Referat) bei Einw. von HBr dasselbe Bromid bildet, unterwirft Vf. den Alkohol, Kp. 123—124°, einer neuen Unters. Sein *Phenylurethan* bildete aus verd. A. Nadeln; die verschiedenen Portionen schmolzen bei 112, 100 und 85°; die Oxydation zum Aldehyd wurde unter denselben Bedingungen wie beim Trimethylenalkohol (vergl. DEMJANOW und FORTUNATOW, S. 124) ausgeführt, das aus demselben dargestellte Semicarbazon nach der früher (vergl. DEMJANOW, S. 124) angegebenen Methode zerlegt in das Semicarbazon des Cyclobutanons, F. 202°, und in das Semicarbazon des Trimethylenaldehyds, F. 126—127°, das durch verd. SS. unter B. des Aldehyds zerlegt wird. — Das Oxydationsprod. des aus Cyclobutylamin erhaltenen A. ist also eine Mischung von *Ketotetramethylen* und *Trimethylenaldehyd*, und bei der B. des A. aus dem Amin hat sich der Tetramethylenring zum Trimethylenring isomerisiert, wobei wahrscheinlich ein bicyclischer KW-stoff eine Übergangsstufe bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4961—63. 28/12. [22/11.] 1907. Petrovskoje-Rasumovskoje.) BUSCH.

N. Demjanow und M. Dojarenko, *Über einige Umwandlungen des Cyclobutanols.* (Aus dem Gebiete der Isomerisationserscheinungen der einfachen cyclischen Verbindungen.) Bei der Oxydation des *Cyclobutanols*, dargestellt durch Einw. von J auf tetramethylen-carbonsaures Ag (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2594; C. 1907. II. 1158), mit Chromsäure resultiert eine Mischung von *Trimethylenaldehyd* u. *Cyclobutanon*, die durch Darst. der Semicarbazone charakterisiert und getrennt wurden; das des Aldehyds war in vorherrschender Menge vorhanden. Vf. schließen daraus, daß die früher beschriebene Umwandlung der Tetramethylenverb. in die des Trimethylens möglicherweise hauptsächlich bei der Oxydation, nicht nur bei der Einw. von salpetriger S. auf das Amin $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2}$ stattgefunden hat.

PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 65. 950) hatte bei der Einw. von HBr auf den aus Cyclobutylamin dargestellten Alkohol $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$ ein *Monobromid*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$, dem er die Struktur $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{Br}}$ zuschrieb, und das Dibromid, $\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, erhalten. Vf. fanden fast ausschließlich das erste, indem sie die bei 0° gesättigte wss. HBr 20 Minuten bei nicht über 70° auf den A. einwirken ließen, in sehr guter Ausbeute. Es ist eine wasserhelle Fl., Kp. 105—106°, sie bräunt sich allmählich beim Stehen unter Einw. des Lichtes; $d_{15}^{16} = 1,4155$, $d_{18,5}^{18,5} = 1,410$, $d_{20}^{20} = 1,407$, $d_{23,25}^{23,25} = 1,406$, $n_D^{19} = 1,476$, Mol.-Refr. 27,00 (ber. 26,28), Inkrement 0,72. Das aus dem Trimethylen-carbinol (S. 124) erhaltene Bromid zeigte den Kp. 105—106°, $d_{15}^{15} = 1,403$, $d_{18,5}^{18,5} = 1,3986$, $d_{23,25}^{23,25} = 1,393$, $n_D^{19,5} = 1,475$, Mol.-Refr. 27,17. Da die optischen Eigenschaften, sowie sein Verhalten zu Br auf die cyclische Struktur des aus dem Cyclobutanol erhaltenen Bromids hin-

wiesen, andererseits aber nach obigen Ausführungen dieses auch ein Trimethylen-derivat enthalten konnte, wurde das Bromid in eine Mg-Verb., diese mittels CO_2 in eine Säure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$, und diese behufs Reinigung in das Ca-Salz übergeführt, das aus wss. Lsg. als Blättchen mit 2 Mol. W. krystallisierte; das krystallinische Ag-Salz ist ll. in h., weniger in k. W. Da das Ca-Salz der Tetramethylen-carbonsäure Nadeln bildet, die $5\text{H}_2\text{O}$ enthalten, die S. scheinbar auch von anderen derselben Zus. verschieden ist, ist sie wahrscheinlich die noch unbekannte *Trimethylenessigsäure*, $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 43—46. 18. 1. 1908. [16/12. 1907.]) BUSCH.

A. Nastjukow, Über die Kondensation der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Cellulose und Glucose. Kondensation der Cellulose mit Benzol. Vor einiger Zeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 505; C. 1902. II. 576) hat der Vf. gezeigt, daß *Cellulose*, in konz. H_2SO_4 gelöst, sich mit Bzl. kondensieren läßt. Diese Rk. ist vom Vf. jetzt näher studiert worden. 500 g Filtrierpapier werden in 4 l Vitriolöl gelöst; zur Fl. gibt man 1 l Bzl. unter mäßiger Kühlung, läßt 2—3 Stdn. stehen, gießt auf Eis u. filtriert durch Leinenzeug (1. Methode). Leichter läßt sich der Nd. filtrieren, wenn man das Reaktionsprod. in W. gießt und das überschüssige Bzl. durch Erhitzen der Fl. über freiem Feuer abdestilliert (2. Methode). Außer der auf diese Weise gewonnenen, in W. unl. Verb. entstehen noch in W. l. Prodd. Beide Verbb., sowohl die nach der ersten, als die nach der zweiten gewonnene, lösen sich in Phenol und werden aus dieser Lsg. wieder durch Alkali ausgefällt; sie enthalten auch etwas Schwefel als SO_2 - oder SO_3 -Gruppe. Sie können nicht acetyliert werden; beim Nitrieren geht die NO_2 -Gruppe in den Kern, und durch Oxydation erhält man *Benzoessäure* und etwas *Terephthalsäure*. Der Vf. nennt das nach der ersten Bereitungsweise erhaltene Prod. *α -Phenyl-desoxy-cellulose*, das nach der zweiten Methode dargestellte *β -Phenyl-desoxy-cellulose*. Beide haben etwa die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ oder die Konstitutionsformel eines Polymeren von

$$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH} - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad \qquad \text{>O} \quad \text{>O} \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$$

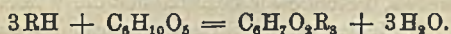
Wird die α -Verb. mit 6 Molekülen KMnO_4 in 6% ig. Alkalilsg. oxydiert, so erhält man bis zu 45% *Benzoessäure*, 1% *Terephthalsäure*, 15% *Oxalsäure* u. H_2O . Oxydiert man die Verb. mit verd. HNO_3 , so entsteht neben den genannten *Benzaldehyd*. Ferner wird bei der Oxydation des α -Produktes mit HNO_3 oder mit Chromsäuregemisch ein amorphes, in Alkali l. Zwischenprod. von recht beständiger Zus. gebildet. — Hydrolysierungsverss. (verd. H_2SO_4) mit der α -Phenyl-desoxy-cellulose haben bisher kein positives Resultat ergeben, wohl aber Erhitzen mit geschmolzenem KOH auf 160—170°. Die Reaktionsmasse löst sich in h. W.; beim Ansäuern mit Salzsäure fällt dabei eine amorphe, hellbraune M. aus, die nur sehr geringe Mengen von S enthält, da derselbe fast ganz als Sulfit abgespalten wird. Das Prod. wird vom Vf. *Phenylhydrodesoxy-cellulose* oder *Phenylhydrodesoxin*, $2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, H_2O , genannt, wenn man die ursprüngliche α -Phenyl-desoxy-cellulose als *Phenyl-desoxin* bezeichnet; F. 110—115°, ll. in h. A. mit roter Farbe. Bei der Kalischmelze entsteht noch *Benzoessäure* in geringer Menge, aber kein Phenol.

Kondensation der Cellulose mit den Homologen des Benzols. An Stelle des Bzl. kann man für die beschriebene Kondensationsrk. auch Toluol, Xylol, Pseudocumol und andere KW-stoffe von der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ nehmen, während Naphthalin, Phenol, Anilin, aromatische SS. nicht in der erwünschten Richtung reagieren. Andererseits kann man die Cellulose durch Glucose oder andere Kohlehydrate ersetzen. — Aus *Toluol*, Cellulose und H_2SO_4 erhält man nach dem oben beschriebenen Verf. ebenfalls eine charakteristische Verb. 500 g Filtrierpapier liefern derart 500 g lufttrockenes *α -Tolyldesoxin* oder *α -Tolyldesoxy-cellulose*. Bei der Oxy-

dation der Verb. mit alkal. Permanganat (1 Teil α -Tolyldesoxin + 1 Teil NaOH + 6 Tle. KMnO_4 + W.) in der Kälte bilden sich Kohlensäure, 20% *Terephthalsäure* und 15% *Oxalsäure*. Da weder Isophthalsäure, noch o-Phthalsäure oder Benzoesäure entstehen, so kann man aus der Oxydationsrk. schließen, 1. daß die Kondensation des Toluols mit der Cellulose nicht mittels der Methylgruppe des Toluols vor sich geht; 2. daß der Celluloserest in die Paralage zur Methylgruppe des Toluols wandert. — Bei der trockenen Dest. des α -Tolyldesoxins entstehen keine Xylole.

Aus 200 g Filtrierpapier, 1600 g H_2SO_4 und 400 ccm *Xylol* erhält man bei der Kondensation 300 g lufttrockene α -Xylyldesoxy cellulose oder α -Xylyldesoxin. Die Oxydation des Prod. mit KMnO_4 in alkal. Lsg. (auf 20 g Ausgangsmaterial 20 g NaOH — 120 g KMnO_4) ergibt Kohlensäure, 15% *Oxalsäure*, 4% *Terephthalsäure* und 25% *Trimellitssäure*; Trimesinsäure und Hemimellitssäure fehlen vollständig. Diese Darstellungweise der Trimellitssäure ist der bisher üblichen aus Kolophonium und HNO_3 der besseren Ausbeute wegen vorzuziehen.

Aus *Pseudocumol* und Cellulose erhält man unter Einw. von H_2SO_4 α -Pseudocumyldesoxy cellulose oder *Pseudocumyl desoxin*. 300 g Filtrierpapier, 2400 ccm H_2SO_4 und 650 ccm *Pseudocumol* liefern 750 g der neuen Verb. Bei der Rk. muß gekühlt werden, und das Reaktionsprod. wird nicht auf Eis, sondern in W. gegossen. Die Oxydation mit alkal. Permanganatlg. wird in üblicher Weise vorgenommen. Es entstehen CO_2 , 15% *Oxalsäure* und *Pyromellitssäure*; Prehnitsäure und Mellophan-säure konnten nicht aufgefunden werden. Bei der trockenen Dest. des α -Pseudocumyl desoxins entsteht nicht Durol, wie zu erwarten war, sondern bis zu 60% *Pseudocumol*. — Auch bei dieser Kondensationsrk. wandert der Celluloserest in Parastellung zu einer Methylgruppe. Die Rk. vollzieht sich in den bisher studierten Fällen nach der allgemeinen Gleichung:



Kondensation der Glucose mit Benzol. 50 g Glucose werden in 500 ccm H_2SO_4 gelöst; die Lsg. versetzt man mit 200 ccm Bzl. u. gießt die Reaktionsmasse in das 4- bis 5-fache Volumen W. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Bzl. (160 ccm) filtriert man den Nd., die α -Phenyl desoxyglykose, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_n$, und reinigt ihn in oben geschilderter Weise. Die Verb. leitet sich vom Glucosan ab; sie ist nicht acetylierbar und reagiert mit Phenylhydrazin, gleich der Phenyl desoxy cellulose. In Phenol löst sich die Verb., und bei ihrer Oxydation mit verd. HNO_3 erhält man *Benzaldehyd*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1109—35. 18/1. Moskau. Univ.-Lab.)

LUTZ.

B. Stoermer, Über eine bequeme Entalkylierungsmethode für Phenoläther. Die Herstellung von o-Oxybenzophenon aus o-Methoxybenzophenon gelingt nicht durch längeres Kochen mit konz. HCl; selbst beim Erhitzen im Rohr auf 120° erhält man nur wenige % Ausbeute. Dagegen erfolgt vollständige Entalkylierung, wenn man das Methoxyketon in der 4-fachen Menge Eg. löst, so viel 48%ige HBr zugibt, daß keine Ausfällung des Ketons eintritt, u. 1—1 $\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler kocht. Hier wie in anderen Fällen beruht der Erfolg der Entalkylierung offenbar nur darauf, daß sowohl Äther wie Halogenwasserstoffsäure in gelöstem Zustande aufeinander einwirken. — Vf. hat in Gemeinschaft mit E. Friderioi u. H. Altgelt eine Reihe von Phenoläthern mit verschiedenen Substituenten auf ihre Verseifbarkeit untersucht. — p-Methoxybenzophenon wird nur wenig schwerer entalkyliert als die o-Verb.; das p-Oxybenzophenon schm. bei 135° . — m-Methoxybenzophenon (durch Einw. von m-Methoxybenzaldehyd auf Magnesiumjodbenzol und nachfolgende Oxydation des Methoxybenzhydrols [F. 41⁹] mit Dichromat und H_2SO_4) verseift sich er-

heblig schwerer; das m-Oxybenzophenon, F. 116°, entsteht in sehr reiner Form, aber in geringer Menge.

o,p-Dimethoxybenzophenon ergibt sich in guter Ausbeute, wenn man Mg-p-jodanisol auf Salicylaldehydmethyläther einwirken läßt und das Benzhydrol mit Dichromat und H_2SO_4 oxydiert; F. 100°; durch Kochen mit Eg. + HBr (D. 1,49) werden beide Methoxylgruppen verseift. Das entstandene *o,p*-Dioxybenzophenon ist ll. in verd. A. — Salicylaldehydmethyläther verschmiert; ebenso Dianisyläthylen, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2C : CH_2$. — Dagegen gelingt die Entalkylierung gut bei Anisol, p-Bromanisol und p-Bromphenetol. — p-Methoxyacetophenon lieferte nur 28,6% p-Oxyacetophenon, doch dürfte die Ausbeute bei längerer Behandlung sich steigern lassen. — Das bisher im reinen Zustande noch schwer zugängliche *o*-Bromphenol bildet sich reichlich bei 4stdg. Kochen von o-Bromanisol. — Gleichfalls leicht erfolgt die Überführung von Anissäure in p-Oxybenzoesäure. — Vanillin gibt nach 2 Stunden 38% Protocatechualdehyd (F. 149°). — Aus p-Anisylphenylpropylen, $(CH_3O \cdot C_6H_4) \cdot (C_6H_5)C : CH \cdot CH_3$, (5 g) erhält man bei 4stdg. Erhitzen 1,5 g öliges Oxydiphenylpropylen, das durch Methylieren sofort wieder den kristallisierten Methyläther vom F. 54° zurückliefert. — Mit HBr-Gas gesättigter Eg. wirkt durchaus nicht so günstig wie das Gemisch von Eg. + wss. HBr. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 321—24. 8/2. [29/1.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

M. Nierenstein und T. A. Webster, *Über einen Fall von Fernwirkung der Carboxylgruppe*. Während die Pflanze, um sich von den giftigen, wasserlöslichen Phenolen etc. zu befreien, einerseits zu Oxydationsvorgängen Zuflucht nimmt, greift sie andererseits wahrscheinlich zum Formaldehyd als Methylierungsreagens und zu dessen in W. unl. Kondensationsprodd. Um den Mechanismus dieser Kondensation quantitativ zu untersuchen, besonders das Entstehen der wasserunl. *Diphenylmethanderivate* und der wasserlöslichen *Oxyaurincarbonsäuren*, haben Vff. folgende Verss. unternommen. 2,5 g des betreffenden Phenols oder der S., in 30 ccm W. gel., wurden kochend tropfenweise mit 5 ccm Formaldehyd (20%) und 2,5 ccm HCl versetzt, der Nd. nach 24 Stdn. abfiltriert und bei 110° bis zur Konstanz getrocknet, dann mit viel h. W. extrahiert, h. filtriert, mit h. W. nachgewaschen u. der Rückstand bei 110° getrocknet.

Es wurden untersucht: *Phloroglucin*, *Hydrochinon*, *Pyrogallol*, *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Gallussäure*, β -*Resorcylsäure*, *Protocatechusäure*, *Vanillinsäure*, *Tannin*. Nach den Resultaten (näheres s. Original) ist eine *Fernwirkung der Carboxylgruppe* in der Weise zu konstatieren, daß das Kondensationsvermögen zu Diphenylmethanderivaten mit ihrem Eintritt abnimmt und bei den Protocatechusäuren sogar Null wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 80—81. 18/1. [6/1.] Liverpool. The Bio-Chem. Department. Univ.) BUSCH.

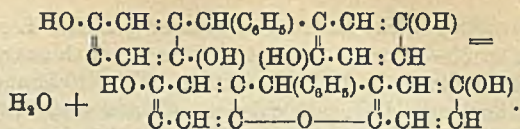
C. Loring Jackson und H. A. Flint, *Über Tribrommethoxy-o-benzochinonmonomethylhemiacetal*. Die frühere Angabe, daß bei der Einw. von Methylalkohol auf *Tetrabrom-o-chinon* (vgl. JACK u. PORTER Amer. Chem. Journ. 31. 89; C. 1904. I. 801; JACKSON u. CARLTON Amer. Chem. Journ. 34. 425; C. 1906. I. 28) das Halogen, im Gegensatz zum Tetrachlor-o-chinon, nicht beeinflußt werde, ist dahin abzuändern, daß die Tendenz des Tetrabrom-o-chinons bei der Einw. von Methylalkohol Halogenatome gegen Methoxylgruppen auszutauschen, bedeutend geringer ist, als beim Tetrachlor-o-chinon. Die das Halogen beeinflussende Rk. ist verhältnismäßig unbedeutend, wenn Methylalkohol in der Kälte einwirkt, während sie beim Tetrachlor-o-chinon unter den gleichen Bedingungen die Hauptrk. darstellt.

Experimentelles. Die Umwandlung von Tetrabrombrenzocatechin in *Tetrabrom-o-chinon* geht glatter vor sich, als in der früher beschriebenen Weise, wenn

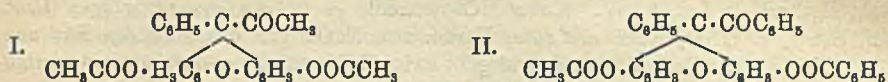
folgendermaßen verfahren wird: Eine mit Eiswasser gekühlte Lsg. von 30 g Tetrabrombrenzcatechin in 30—35 ccm A. wird mit einem Gemisch aus 8 ccm rauch. HNO_3 u. 50—60 ccm Eg. versetzt und stark geschüttelt. Nach 10 Minuten langem Stehen des Gemisches filtriert man das ausgeschiedene Chinon und fällt weitere Mengen aus dem Filtrate durch Zusatz von 500 ccm W. — *Tribrommethoxy-o-chinonmonomethylhemiacetal*, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OCH}_3)\text{O}(\text{OCH}_2\text{OH})$ entsteht als Hauptprod. der Rk., wenn man 1 Tl. Tetrabrom-o-chinon mit 10—12 Tln. Methylalkohol 1—2 Stdn. lang am Rückflußkühler kocht. Gelbe Platten (aus Bzl. + Lg.), F. 138°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., wl. in Lg., h. W. Konz. HCl wandelt es in ein orangefarbiges Prod. um, H_2SO_4 u. HNO_3 lösen mit roter Farbe, wss. NaOH gibt dunkelorange Färbung. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es in *Tribrommethoxy-o-chinonmonomethylacetacetal*, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OCH}_3)\text{O}(\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$, über. Schwach gelbe, scheinbar orthorhombische Krystalle (aus Bzl. + Lg.), F. 158°, ll. in Ä., Aceton, Bzl., wl. in A., unl. in Lg., W., konz. HCl u. HNO_3 wirken nicht ein, konz. H_2SO_4 löst mit roter Farbe, wss. NaOH zersetzt unter Bildung einer orangefarbigen Lsg. Beim Erwärmen des Acetacetals mit Phenylhydrazin entsteht das *Hydrazon*, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OCH}_3)(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$. Fast weiße Nadeln, F. 205°, in der Kälte swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, beim Erwärmen mit Lösungsmitteln wird es zers. Mineralsäuren oder NaOH zers. — *Tribromoxy-p-benzoichinon*, $\text{C}_6\text{Br}(\text{OH})\text{O}_2$, entsteht aus Tribrommethoxy-o-chinonhemiacetal beim Erwärmen mit konz. wss. HBr . Rote, an der Luft sich purpurn färbende Platten, F. 205°, ll. in A., Ä., l. in Aceton, Chlf., Bzl., wl. in Lg., konz. HCl u. HBr lösen scheinbar ohne Veränderung, konz. HNO_3 u. H_2SO_4 wirken in der Kälte nicht ein u. zers. beim Erwärmen, NaOH löst unter B. einer grünen, beim Erwärmen infolge der B. von Chloranilsäure sich purpurn färbenden Lsg. — Beim Erwärmen von Tribrommethoxy-o-chinonhemiacetal mit konz. HCl entsteht eine in orangefarbigen Platten (aus Bzl. + Lg.) krystallisierende Verb. F. 195°, die ein Gemisch von ca. 3 Tln. Trichloroxy-p-chinon mit 1 Tl. der entsprechenden Tribromverb. darstellt. (Amer. Chem. Journ. 39. 80—87. Januar 1908. [4/8. 1907.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Paul Schorygin; *Über die Kondensation der Aldehyde mit Phenolen. Die Kondensation von Hydrochinon mit Benzaldehyd und Formaldehyd.* Die Kondensation von Aldehyden mit Ketonen ist zuerst von A. v. BREYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 25. 280 u. 1094) entdeckt worden und hat zahlreiche Bearbeiter gefunden. Die allgemeine Regel, daß dabei 2 Mol. Phenol sich mit 1 Mol. Aldehyd unter Wasserausscheidung vereinigen: $\text{RCOH} + 2\text{HAr}(\text{OH}) = \text{RCH}[\text{Ar}(\text{OH})]_2 + \text{H}_2\text{O}$, blieb nicht unwidersprochen. Als Beitrag zu dieser Frage erscheint des Vfs. Arbeit, der eine eingehende Zusammenstellung der Literatur über diese Frage vorangeht; besonders erwähnt sind diejenigen Fälle, welche als Ausnahme von der erwähnten Regel erscheinen.

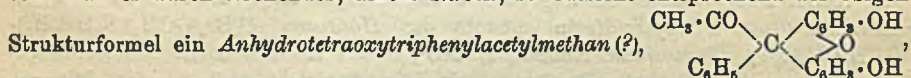
Kondensation von Hydrochinon mit Benzaldehyd. Zu 50 g in A. (200 ccm) gel. Hydrochinon gibt man 24 g Benzaldehyd und 50 ccm konz. HCl . Das Gemisch erhitzt man 4—5 Stdn. auf dem Wasserbad im CO_2 -Strom und gießt das Reaktionsprod. in 2 l SO_2 -haltigen W. Ausbeute: 40—50 g. Das *3,6,3',6'-Tetraoxytriphenylmethan*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]_2$, welches bei dieser Rk. entsteht, ist ein amorphes, gelbliches Pulver; ll. in Alkalien, A., Ä., Eg., wl. in W., Bzl. In Pyridin ist es unter Erwärmung l., mit H_2SO_4 bildet es rote Lsgg. Die Verb. reduziert FEHLING'sche Lsg. beim Erwärmen, zeigt in Eg. nach der kryoskopischen Methode ein normales Mol.-Gew. und verliert im Vakuumexsiccator über P_2O_5 unter Anhydrierung 1 Mol. Wasser:



Das Tetraoxytriphenylmethan gibt beim Erhitzen eine dunkelviolette Verb. von nicht ganz konstanter Zus.; dabei scheidet sich W. aus. — Beim Acetylieren der Verb. nach den verschiedensten Methoden erhält man dasselbe *Triacetatanhydrid* (I.)

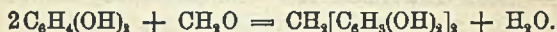


als rötliches Pulver; es ist in W. unl., in A. und Ä. wl., in Bzl. und Essigester l. Beim Erhitzen auf 170—180° schmilzt es unter Zers. zu einer roten Fl. Verseift man es durch kochendes, alkoh. NaOH, so entsteht entsprechend der obigen



als amorphes Prod. Es gibt mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin keine krystallinischen Produkte.

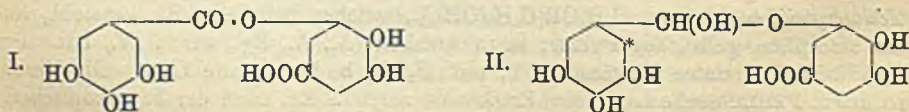
Kondensation von Hydrochinon mit Formaldehyd. 50 g Hydrochinon, in 200 g W. gelöst, werden mit 34 g Formalin (40%ig.) versetzt, d. h. der doppelten Menge gegenüber der Theorie, das Gemisch erhitzt man mit 50 ccm konz. Salzsäure. Das ausfallende hellbraune Produkt ist das *3,6,3',6'-Tetraoxydiphenylmethan*; es bildet sich nach der Gleichung:



In W. ist es wl. mit grüner Farbe, in Alkalien ll.; in den übrigen Solvenzien löst es sich so wenig, daß eine Molekularbest. nicht auszuführen war. Die alkal. Lsg. der Verb. absorbiert den Luftsauerstoff in auffallend starker Weise. — Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid im CO₂-Strom entsteht das *Diacetat des Tetraoxydiphenylmethans*, C₆H₃(OH)(OOCCH₃)·CH₂·C₆H₃(OH)(OOCCH₃), als leichtes, hellgelbes Pulver; es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. und verkohlt beim Erhitzen im Vakuum, ohne zu schmelzen oder zu destillieren. Es läßt sich nicht weiter acetylieren und liefert mit alkoh. Kali das Ausgangsprod. zurück. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1094—1109. 18/1. 1908. [23/3. 1907.] Moskau. Lab. d. Techn. Hochschule.)

LUTZ.

M. Nierenstein, *Zur Konstitutionsfrage des Tannins. III.* (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 916; C. 1907. I. 1034.) Vf. kommt auf Grund nachfolgender Verss. zu der Ansicht, daß sich das Tanningemenge in Digallussäure (I.), für die er den Namen *Tannin* beibehält, und eine in der Brücke hydroxylierte Digallussäure (II.), für die er den Namen *Leukotannin* vorschlägt, auflösen läßt. Diese Annahme erklärt ohne Schwierigkeit die beim Tanningemenge gemachten Erfahrungen, unter anderem auch das Drehungsvermögen.



Das Acetyltannin (F. 146°) läßt sich, wie früher (l. c.) mitgeteilt wurde, in zwei Acetylderivate, A (F. 203—206°) = *Acetyltannin* und B (F. 166°) = *Acetylleuko-*

tannin, auflösen. Das Acetyltannin (F. 203—206°) läßt sich mittels Zn-Staub und Eg. teilweise zu Acetylleukotannin reduzieren; bei Verss., es weiter zu acetylieren, blieb es unverändert. Das Acetylleukotannin ließ sich nicht reduzieren, dagegen trat bei der Behandlung mit Acetylchlorid in Pyridinlg. eine weitere Acetylgruppe ein; das Prod. schmolz nach der Reinigung mit A. und Ä. bei 159° und stimmte annähernd auf ein *Hexaacetylderivat*, $C_{14}H_6O_8(CO \cdot CH_3)_6$. Bei der Oxydation von Acetylleukotannin mit Kaliumpersulfat in essigsaurer Lsg. und Ggw. von konz. H_2SO_4 wurden bisher *Ellagsäure* (Spuren), *Gallussäurealdehyd*, *Pyrogallol* (überwiegend) und *Gallussäure* erhalten, worüber später ausführlich berichtet werden soll. — Um den Einfluß der schon im Tannin anwesenden $\cdot CO \cdot O$ -Gruppe auf die Ellagsäure-, bezw. Rufigallussäurebildung zu verfolgen, wurden Oxydationsvergleiche zwischen Acetyltannin und Triacetyl-gallussäure gemacht; sie ergaben für ersteres bessere Ausbeuten an Ellagsäure, für letztere an Rufigallussäure. Die Phthalsäureanhydridformel für Tannin von DEKKER dagegen müßte die Rufigallussäure begünstigen. Auch ist die Tatsache, daß Tannin die Titanbeize schwach gelb anfärbt, nur durch die Anwesenheit der $\cdot CO \cdot O$ -Gruppe zu erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 77—80. 18/1. [6/1.] Liverpool. The Bio-Chem. Department. Univ.)
BUSCH.

John C. Hessler, *Über Phenylmalonsäurenitril*. 2. Mitteilung. 20 g *Phenylmalonsäurenitril* wurden in der früher (Amer. Chem. Journ. 32. 119; C. 1904. II. 953) beschriebenen Weise in das Ag-Salz (der Ag-Gehalt entspricht der Formel $C_9H_5N_3Ag$) übergeführt und dieses Salz achtmal mit sd. Ä. extrahiert. Als Verdampfungsrückstand wurde eine pastenartige, weiße M. erhalten, die sich bis auf eine geringe Menge (F. 210—215° unter Zers.) wieder in Ä. löste. Aus der auf 250 ccm eingedampften und mit dem gleichen Volumen Lg. (Kp. 40—60°) versetzten äth. Lsg. schied sich nach zweitägigem Stehen bei Wintertemperatur ein weißer Nd. (F. 147—148°) aus und aus dem Filtrate wurde bei allmählicher Konzentration und Abkühlen eine Verb. F. 87—88° erhalten. Es entstehen demnach bei der Zers. des Ag-Salzes des Phenylmalonsäurenitrils wenigstens drei vom Ausgangsmaterial verschiedene organische Verbb. Die Verb. F. 87—88° (aus Ä.-Lg.) ist *dimolekulares Phenylmalonsäurenitril*, $(C_9H_5N_3)_2$. Li. in A. u. Ä., wird aus alkoh. Lsg. durch W. als Öl ausgefällt, das bald zu harten Körnern erstarrt. Krystallisiert aus Bzl. nur schwer. Wird die Bzl.-Lsg. mit dem gleichen Volumen Lg. versetzt über Nacht stehen gelassen, so scheidet sich die benzolhaltige Verb., $(C_9H_5N_3)_2 \cdot C_6H_6$, in Form großer weißer Platten (F. 67—68°) aus. Dimolekulares Phenylmalonsäurenitril ist in kaustischem Alkali li., und zwar in der für eine monobasische Verb. erforderlichen Menge. Bei Einw. von Na auf eine absol. äth. Lsg. des Nitrils entsteht ein gelbes Na-Salz (unl. in Ä., li. in W.). Das Ag-Salz, $C_{18}H_{11}N_4Ag$, fällt als weißer, käsiger Nd. aus, wenn man eine Lsg. des Nitrils in der ber. Menge n. NaOH in eine $AgNO_3$ -Lsg. eingießt. Im Gegensatz zum Ag-Salz des monomolekularen Nitrils wird das Ag-Salz der dimolekularen Verb. bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar zers. Die Zus. des dimolekularen Nitrils entspricht wahrscheinlich der Formel $C_9H_5C(CN)(CH : NH)C(C_6H_5)(CN)_2$.

Die Verb. F. 147—148° ist nach den Ergebnissen der Elementaranalyse u. Mol.-Gew.-Best. wahrscheinlich *trimolekulares Phenylmalonsäurenitril*, $(C_9H_5N_3)_3$.

Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. entsteht aus Phenylmalonsäurenitril u. beiden Polymeren desselben das gleiche Prod. Dieses stellt eine weiße, amorphe, bei 210—230° unter Zers. schmelzende Verb. dar, deren Zus. der Formel $(C_9H_5N_3)_x$ entspricht. Die Oxydation führt demnach zum Verlust von 1 Atom H aus jedem Mol. oder jeder Gruppe $C_9H_5N_3$. Die gleiche Verb. entsteht bei der Einw. von Brom auf das Na-Salz des Phenylmalonsäurenitrils. Beim Zusatz des Na-Salzes zu

einer Lsg. von 2 (nicht von einem) Atomen Brom in Chlf. wurde außerdem noch in geringer Menge eine krystallinische bromfreie Verb. F. 117° erhalten.

Läßt man C_2H_5J auf das Ag-Salz des dimolekularen Phenylmalonsäurenitrils einwirken, so entsteht *dimolekulares Äthylphenylmalonsäurenitril*, $C_{20}H_{12}N_4 = C_6H_5C(CN)(CH:NC_2H_5)C(C_6H_5)(CN)_2$. In Rosetten angeordnete Platten (aus Ä. + Lg.), F. 101—102°. Entsprechend wird *dimolekulares n-Butylphenylmalonsäurenitril*, $C_{22}H_{20}N_4$, erhalten. Große zu Rosetten vereinigte Platten (aus Ä. + Lg.), F. 79—80°.

Methylphenylmalonsäurenitril, $C_{10}H_8N_2 = C_6H_5C(CH_3)(CN)_2$, entsteht aus Natriumphenylmalonsäurenitril bei 9stündigem Erhitzen mit überschüssigem CH_3J im Rohr. Nicht erstarrendes Öl, $K_{p_{16}}$. 125—130°.

Bei der Einw. von Natriumphenylmalonsäurenitril auf Benzoldiazoniumchlorid entsteht ein Diazokörper, der bei der Behandlung mit Ä. in eine Verb. F. 107° übergeht. Diese ist entweder ein anderes polymeres Phenylmalonsäurenitril, oder eine Verb. von der Formel $(C_6H_5N_3)_x$.

Phenylcyanessigsäureäthylester geht, wie früher (l. c.) gezeigt worden ist, bei der Einw. von konz. NH_3 in Phenylcyanacetamid über. Analog können durch Kochen des Esters mit den entsprechenden Aminen in alkoh. Lsg. das Anilid, die Toluidide u. das Phenylhydrazid erhalten werden. *Phenylcyanacetamid*, $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_5CH(CN)CONHC_6H_5$, Nadeln, F. 136°, wl. in Ä., unl. in W. *Phenylcyanacetoluidid* p-Verb.: lange Nadeln (aus absol. A.), F. 139°, o-Verb.: F. 139°, m-Verb.: F. 131°. Alle drei sind in Ä. leichter l., als das Anilid und in W. wl. *Phenylcyanacetphenylhydrazid*, $C_{15}H_{13}ON_3$, große, harte Körner (aus A.), F. 224°, wl. in Ä., unl. in W.

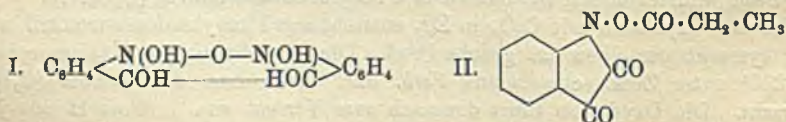
Bei der Einw. von Na auf ein Gemisch aus Kohlensäureäthylester und Malonsäurenitril entsteht nur das Na-Salz des Malonsäurenitrils.

Läßt man eine Lsg. von 2 g Phenylmalonsäurenitril in 20 ccm absol. A. mit 20 konz. HCl (D. 1,2) 3 Tage lang stehen, so scheidet sich NH_4Cl aus und in der Lsg. befinden sich dann Phenylcyanessigsäure, deren Äthylester und Phenylcyanacetamid.

Verss., *Phenylcyanessigester* auf analogem Wege zu gewinnen, wie Phenylmalonester von WISLIGENUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1091; C. 94. I. 860) aus Phenyl-oxallessigester dargestellt worden ist, d. h. durch Abspaltung von CO aus Phenylcyanbrenztraubensäureester verliefen negativ. *Phenylcyanbrenztraubensäureäthylester*, $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5CH(CN)COCO_2C_2H_5$, wurde nach der von ERLIENMEYER jr. (LIEBIGS Ann. 271. 172; C. 92. II. 651) angegebenen Methode dargestellt. F. 129 bis 130°, $K_{p_{20}}$. 206° ohne Zers., ll. in A., Chlf., Ä., l. in wss. Sodalsg. Durch 10%ige NaOH kann er der äth. Lsg. entzogen werden, in konz. wss. NH_3 löst er sich und geht in ammoniakalische Lsg. nach einigen Stunden in Oxamid u. Benzylcyanid über. (Amer. Chem. Journ. 39. 63—80. Jan. 1908. [27/8. 1907.] Univ. of Chicago.)

ALEXANDER.

Gustav Heller und Apostolos Sourlis, *Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe. II.* Vff. stellen zunächst fest, daß die von BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4252; C. 1907. I. 557) als „Agnotobenzaldehyd“ bezeichnete Verb. kein Dihydroxylaminderivat (I), sondern eine Molekularverb. von 1 Mol.



o-Nitrobenzaldehyd mit 1 Mol. o-Hydroxylaminobenzaldehyd darstellt.

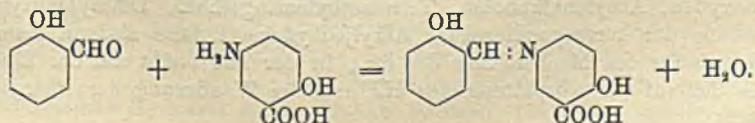
Sie wird schon durch Erhitzen mit W. oder von verd. SS. sogar bei gewöhnlicher Temperatur in die Komponenten gespalten, von denen die eine als Anhydrierungsprod., Anthranil, erscheint.

Die Unterss. der früheren Arbeit (vergl. HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2339; C. 1906. II. 513) werden durch folgende Angaben ergänzt. Zwecks Darst. der freien Doppelverb. *Mono- + Dihydroxylaminomandelsäurenitril*, $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CN \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(OH)_2 + CN \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH)$, darf bei der früher (l. c.) beschriebenen Reduktion des o-Nitromandelsäurenitrils der Zinkzusatz nicht allzu langsam erfolgen. Die Nitroverb. geht zunächst in Lsg.; wird jetzt rasch in einen eisgekühlten Kolben hineinfltriert, so erstarrt das klare Filtrat zu einem farblosen Krystallbrei obiger Doppelverb. vom F. 180° (unter Zers. u. Schwärzung — Dunkel-färbung gegen 120°). Die Verb. ist wl. in organischen Lösungsmitteln, ll. in verd. SS. und Alkalien, in feuchtem Zustande sogar in einem Überschuß 50%ig. Essigsäure. Die essigsäure Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, mit essigsäurem Phenylhydrazin aber 3 Verbb. — *N-Oxyisatinphenylhydrazon* (l. c.) und α - und β -*Isatinphenylhydrazon*, $C_{14}H_{11}ON_3$ —, die sich durch Erhitzen mit der ca. 50-fachen Menge A. bequem trennen lassen.

Löst man das salzsaure *Mono- + Dihydroxylaminomandelsäurenitril* in der 50-fachen Menge Wasser, so scheidet sich nach mehrtägigem Stehen eine hellgraue Verb. $C_{10}H_{10}O_5N_2$ ab; Dunkelfärbung gegen 150° , Zers. bei 175° unter Schwarzfärbung. Die Bruttoformel läßt darauf schließen, daß eine Hälfte des Mol. unter Ringschließung verseift ist. Die Unterss. der Vff. haben ergeben, daß das Dissoziationsprod. als Doppelverb. von *Dihydroxylaminomandelsäurenitril + Isatin* aufzufassen ist. — Wird eine Lsg. von 1 g KOH in 5 g W. unter Eiskühlung mit 1 g des obigen HCl-Salzes versetzt, so scheidet sich unter NH_3 -Entw. und allmählicher Entfärbung der Fl. ein geringer, grünlichgelber, wl. Nd. ab; in konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe l. Aus dem Filtrat wird beim Schütteln mit überschüssiger KOH und Benzoylchlorid *Dibenzoyldioxindol* (F. 170° , aus h. A.) isoliert. Säuert man die alkal. Lsg. nach erfolgter Entfärbung mit HCl an u. äthert aus, so erhält man aus dem Rückstande freies *Dioxindol* (aus Bzl.). — Gibt man zu einer wss. Lsg. der salzsauren Doppelverb. unter Kühlung Propionsäureanhydrid, so erhält man neben Isatin (im Filtrat) *Propionyloxyisatin*, $C_{11}H_9O_4N$ (II.); rotgelbe Krystalle (aus h. Lg.), F. 105 — 106° ; ll. in A., Chlf. u. w. Bzl. Mittels KOH tritt erst Rotviolett-färbung, dann Erblassen ein, und beim Ansäuern scheidet sich Anthroxansäure ab. Phenylhydrazin liefert unter denselben Bedingungen wie beim Acetoxyisatin (l. c.) mit Propionyloxyisatin das gleiche Oxyisatinphenylhydrazon und Osazon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 373—78. 8/2. [29/1.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

VOLLAND.

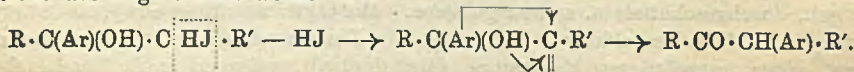
Ernesto Puxeddu, *Kondensation der Aminoxyssäuren mit Aldehyden der aromatischen Reihe*. I. Mitteilung. 5-Aminosalicylsäure, Amino-m- und Amino-*o*-kresotinsäure wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit der gleichen Menge Aldehyd (Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Piperonal), in wenig A. gel., durchgeschüttelt u. stehen gelassen. Die Ggw. negativer Gruppen (Salicylaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd) begünstigt die Kondensationsfähigkeit, ebenso die Ggw. einer ungesättigten Fettgruppe (Zimtaldehyd), während z. B. Benzaldehyd unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht in Rk. trat. Die Kondensation selbst verläuft z. B. zwischen Salicylaldehyd u. 5-Aminosalicylsäure nach dem Schema:



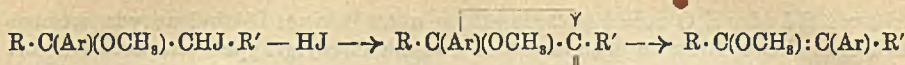
Experimenteller Teil. I. *5-Aminosalicylsäure*. a) Mit *m-Nitrobenzaldehyd*. 4 g der S. wurden mit etwa der gleichen Menge Aldehyd und nach Zusatz von 100 g A. unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Das Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}O_2N_2$ bildet (aus sd. A.) gelbe, prismatische Nadeln, F. 245° unter Zers., ll. in Alkalien, Alkalicarbonaten, verd. Mineralsäuren; die HCl-Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ zuerst rot, dann braun, mit einer konz. äth. $FeCl_3$ -Lsg. dagegen gleich braun. b) Mit *Salicylaldehyd*. 1 Mol. Chlorhydrat der S. wurde mit 1 Mol. Aldehyd und noch 1 Mol. freier S. bei Ggw. von A. geschüttelt. Prismatische Krystalle (aus A.), $C_{14}H_{11}O_4N$, F. 247° , zwl. in organischen Solvenzien, in verd. sd. HCl sich zum Teil zers. c) Mit *Zimtaldehyd*. Rote, prismatische Nadeln, $C_{16}H_{13}O_4N$ (aus sd. A.), F. 130° unter Zers. d) Mit *Piperonal*. Krystallmasse, $C_{15}H_{11}O_5N$, F. 250° unter Zers. — II. *Amino-o-kresotinsäure*. a) Mit *m-Nitrobenzaldehyd*. Gelbliche, prismatische Krystalle (aus A.), $C_{15}H_{13}O_5N_2$, bei 245° sich bräunend und bei 250° schm. unter Zers., wl. in organischen Solvenzien u. in k. Alkalien, Alkalicarbonaten und verd. SS. b) Mit *Salicylaldehyd*, $C_{15}H_{13}O_4N$, Kryställchen (aus A.), bei 223° sich verändernd und bei 230° schm. unter Zers., l. in Alkalien u. Alkalicarbonaten, l. in h. HCl unter Zers. c) Mit *Zimtaldehyd*. Weinrote Krystalle (aus Essigsäure), $C_{17}H_{15}O_5N$, über 175° sich langsam zers., zwl. in organ. Solvenzien. — III. *Amino-m-kresotinsäure*. a) Mit *Salicylaldehyd*. Braungüne, prismat. Krystalle, $C_{15}H_{13}O_4N$ (aus A.), F. 223° unter Zers., und b) mit *Zimtaldehyd*, $C_{17}H_{15}O_5N$, prismatische Schuppen, bei 174° sich zers. Reagiert, im Gegensatz zur o-S., nicht mit *m-Nitrobenzaldehyd*. (Gaz. chim. ital. 38. I. 8—18. 6/2. 1908. [19/10. 1907.] Cagliari. Allgem. chem. Inst.) ROTR-Cöthen.

M. Tiffeneau, *Über eine angebliche molekulare Umlagerung bei den o-Azoesäuren*. Vf. bestreitet die von FREUNDLER (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 212; C. 1907. I. 1574) gemeldete Umlagerung unter dem Einfluß von PCl_5 (Chlorierung zunächst durch Vermittlung des N-Atoms und darauf Wanderung des Cl in den Kern unter gleichzeitigem Ringschluß). Abgesehen davon, daß diese Umlagerung experimentell nicht bewiesen ist, sei die Analogie mit den Umlagerungen der chlorierten Acylaniline von CHATAWAY und ORTON unzureichend, da die am nächsten liegenden Analogien zugunsten einer direkten Chlorierung des Kerns durch PCl_5 sprächen. Zum Schluß erörtert Vf. die Schlußfolgerungen FREUNDLERS über die Unzulänglichkeit der gegenwärtigen chemischen Formulierung des Azobenzols. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1201—5. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

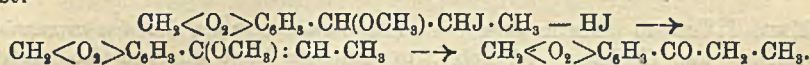
M. Tiffeneau, *Mechanismus der Phenylumlagerungen bei den aromatischen Jodhydrinen*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1907. II. 1788.) Nachzutragen ist folgendes: I. Abspaltung von HJ an ein und demselben Kohlenstoffatom. Vf. weist darauf hin, daß bei den Jodhydrinen der allgemeinen Formel $R(Ar)C(OH)\cdot CHJ\cdot R'$ die Abspaltung des HJ unter dem Einfluß von HgO oder $AgNO_3$ eine Umlagerung mit Wanderung der Phenylgruppe hervorruft, welche wie folgt erklärt worden ist:



Immerhin fand diese Auslegung der Rk. bis jetzt eine Stütze nur durch negative Beweise, bestehend in dem Ausschluß der anderen Hypothesen, wie B. von Äthylenoxyden, Äthylenalkoholen, Tetramethylenringschluß, Diäthylenoxyden. — Das Studium der korrespondierenden Alkyljodhydrine lieferte alsdann einen positiven Beweis für den Mechanismus der Rk.; in der Tat bleibt bei der Einw. von HgO die Rk. auf die Abspaltung der HJ und die Wanderung der Phenylgruppe beschränkt:

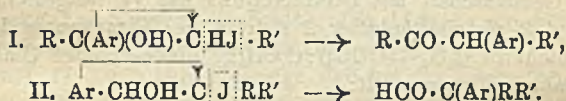


Die bereits am Anethol ausgeführte Rk. (l. c.) ergänzt Vf. durch diejenige am *Isosafrol*. Letztere Verb. liefert bei der Einw. von HgO und Jod in Ggw. von Methylalkohol ein Methyljodhydrin, dessen Konstitution sich aus seiner Umwandlung in α -*Methoxyisosafrol*, Kp. 269—271°, verseifbar zu *Äthylpiperonylketon*, F. 39°, ergibt:

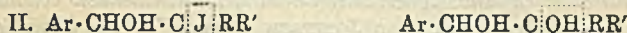


Unter dem Einfluß eines Überschusses von HgO geht dieses Methyljodhydrin dagegen bei gleichzeitiger Wanderung in den *Methylvinyläther*, $CH_2 < O_2 > C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot O \cdot CH_3$, Kp. 280—282°, über, welcher bei der Verseifung *Methylendi-oxyhydratropaaldehyd* liefert.

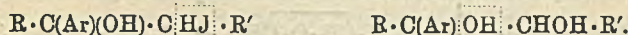
2. Die Abspaltung von HJ findet nicht an ein und demselben Kohlenstoffatom statt; Analogie mit den Glykolen; wahrscheinliche B. von Diäthylenoxyden: Die Jodhydrine des besonderen Typus $Ar \cdot CHOH \cdot CJRR'$ (II.) rufen, obgleich sie den HJ nicht an demselben C-Atom abspalten können, dennoch eine analoge Umlagerung hervor, wie die unter 1. genannten Jodhydrine der allgemeinen Formel $R \cdot C(Ar)(OH) \cdot CHJ \cdot R'$ (I.):



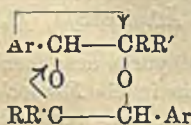
Die beiden Rkk. scheinen völlig analog zu verlaufen, woraus man folgern könnte, daß der Mechanismus der gleiche sein müßte. Mit anderen Worten, da bei II. die Abspaltung von HJ an demselben C-Atom unmöglich ist, müßte dies auch bei I. der Fall sein, was den Schlußfolgerungen des ersten Abschnittes widersprechen würde. Diese Widersprüche sind jedoch nur scheinbare; in bezug auf den Reaktionsmechanismus zerfallen die Jodhydrine in 2 Gruppen, in solche vom Typus II., welche sich wie die Glykole:



verhalten, u. in solche vom Typus I., welche sich anders verhalten, als die korrespondierenden Glykole. Der Austritt von H₂O oder HJ erfolgt in der letzteren Gruppe in entgegengesetzter Weise: bei den Jodhydrinen bleibt die tertiäre OH-Gruppe erhalten, bei den korrespondierenden Glykolen die sekundäre:



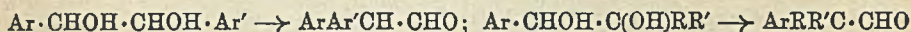
Der Mechanismus der Umlagerung der Jodhydrine vom Typus II. muß also ein anderer sein, als derjenige der Jodhydrine vom Typus I., in Analogie mit dem Mechanismus der Umlagerung der α -Glykole. Nach FAWORSKI gilt für die α -Glykole die intermediäre B. von Diäthylenglykolen als sicher erwiesen. In Anbetracht der Notwendigkeit der Wanderung nimmt Vf. indessen an, daß die Sprengung des Diäthylenoxyds in a. Weise (nebenstehend) erfolgt.



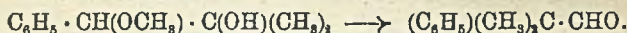
Die Umlagerungen der α -Glykole und α -Jodhydrine lassen sich also in zwei typische Fälle zusammenfassen.
1. α -Glykole und einige Jodhydrine, bei denen das Jod an das schwächste Hydroxyl dieser Glykole gebunden ist. Hier erfolgt der Aus-

tritt von HJ oder H_2O zwischen 2 Molekülen unter B. eines Diäthylenoxyds, welches sich darauf a. spaltet; es wandern hier nur die Phenylgruppen und auch nur bei gewissen Strukturen. — 2. Jodhydrine, entstanden durch Ersatz des stärksten Hydroxyls der Glykole durch Jod. Unter der bestimmten Bedingung, daß die Phenylgruppe v. ist, tritt der HJ an ein und demselben C-Atom aus und ruft dadurch eine Wanderung, und zwar ausschließlich eine solche der Phenylgruppe hervor. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1205—20. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

Marc Tiffeneau, *Mechanismus der Phenylumlagerungen bei den aromatischen Jodhydrinen und Glykolen*. Vf. zeigt, in welchem Maße die von ihm studierten molekularen Umlagerungen bedingt sind durch die Natur des Reagenses und weist wiederholt auf die richtige Auslegung der kürzlich durch HOUBEN und FÜHRER (S. 447) zitierten Regel hin. — Unter den allein zur molekularen Umlagerung befähigten Glykolen:



macht ein einziges, das *Triphenylglykol*, eine Ausnahme. Anstatt sich in Triphenylacetaldehyd umzulagern, wird es durch 25%ig. H_2SO_4 in den *Triphenylvinylalkohol* von BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 650; C. 99. I. 838) verwandelt. Die größere Beständigkeit dieses Vinylalkohols dürfte in einem gewissen Maße diese Ausnahme erklären. — In Gemeinschaft mit DORLENCOURT hat Vf. festgestellt, daß der *Dimethyl-1,1-phenyl-2-glykoldimethyläther-2* sich in der Hitze unter dem Einfluß von 25%ig. H_2SO_4 nicht in $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : C(CH_3)_2$, sondern unter Umlagerung in *Dimethylphenylacetaldehyd* verwandelt:



Es ergibt sich hieraus, daß die Erklärung des Mechanismus der molekularen Umlagerungen bei den Glykolen durch intermediäre B. von Diäthylenoxyden noch keine endgültige ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 29—32. [6/1.]) DÜSTERB.

E. Fourneau u. M. Tiffeneau, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Äthylenoxyde*. I. *Konstitution der durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf die aromatischen Organomagnesiumverbindungen entstehenden Chlorhydrine*. Bei einer Wiederholung der Verss. von JOZITSCH haben Vf. aus *Epichlorhydrin* und C_2H_5MgBr nur *Glycerinchlorbromhydrin*, aber keinen Chloramylalkohol erhalten können. In der aromatischen Reihe entstehen dagegen, zum Teil wenigstens, die den angewandten Organomagnesiumverbh. entsprechenden Chlorhydrine, die entgegen der früher von FOURNEAU (Franz. Pat. Nr. 338889) geäußerten Ansicht die Konstitution $R \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot CH_2Cl$ besitzen. Das Epichlorhydrin reagiert hier also

wie die Äthylenoxyde der Formel $R \cdot \overline{CH \cdot O} \cdot CH_2$. — *Phenyl-1-chlor-3-propanol-2* (*Benzylglykolchlorhydrin*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot CH_2Cl$, aus Epichlorhydrin u. Phenylmagnesiumbromid in Ggw. von Ä. neben Glycerinchlorbromhydrin u. einem Phenylchlorpropen (Dibromid, F. 98°). Ziemlich bewegliche, sich an der Luft allmählich färbende Fl., Kp₂₇, 153—154°, Kp. 254—257°, D⁰. 1,172, wl. in k. W., noch weniger in h. W., ist gewöhnlich mit Diphenyl und anderen chlorfreien Prodd. verunreinigt. Wss. heiße Kalilauge verwandelt das Chlorhydrin in das *Äthylenoxyd*, $C_2H_5 \cdot$

$\overline{CH_2 \cdot CH \cdot O} \cdot CH_2$, welches mit dem aus KOH und Allylbenzyljodhydrin entstehenden Prod. identisch ist. Trockene Oxalsäure scheint das Chlorhydrin in ein *Formochlorhydrin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OCO \cdot H) \cdot CH_2Cl$, Kp. 250—255°, D⁰. 1,203, zu verwandeln. Essigsäureanhydrid reagiert auf das Chlorhydrin unter quantitativer B. von *Acetochlorhydrin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OCO \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$, Kp₁₈, 147—148°, D⁰. 1,162, welches beim

Erhitzen mit Bleiacetat in essigsaurer Lsg. das *Benzylglykoldiacetin*, Kp₁₃. 163—166°, Kp₇₆₀. 282—286°, D^o. 1,128, liefert. Bei der Oxydation des Benzylchlorhydrins mittels CrO₃ entsteht Benzoesäure u. Benzaldehyd neben Chloracetaldehyd oder Chloressigsäure, bei der Oxydation mittels HNO₃ in der Kälte p-Nitrobenzoesäure. — *p-Anisyl-1-chlor-3-propanol-2*, CH₃O·C₆H₄·CH₂·CHOH·CH₂Cl, aus Anisylmagnesiumbromid und Epichlorhydrin in Ggw. von Ä., Fl., Kp₂₄. 188—190°; Ausbeute schlecht. Geht bei der Einw. von h. wss. Kalilauge in *Esdragoloxyd*, Kp₁₈. 149—151°, D^o. 1,109, über. — *Benzyl-1-chlor-3-propanol-2*, C₆H₅·CH₂·CHOH·CH₂Cl, aus Benzylmagnesiumchlorid u. Epichlorhydrin in Ggw. von Ä.; Fl., Kp₂₂. 156°, Ausbeute befriedigend.

Diese Chlorhydrine eignen sich nicht gut zur direkten Identifizierung, vielmehr empfiehlt sich, hierzu die aus Dimethylamin leicht erhältlichen Aminoalkohole zu benutzen. Bei der Darst. dieser Derivate ergab sich nun, daß die Aminoalkohole aus Dimethylamin u. Allylbenzyljodhydrin, bezw. Esdragoljodhydrin identisch sind mit denjenigen aus Dimethylamin u. Phenylchlorpropanol, bezw. Anisylchlorpropanol. Aus dieser Identität folgt nicht nur die Konstitution der beiden obigen Chlorhydrine, sondern auch diejenige des *Allylbenzyljodhydrins* zu C₆H₅·CH₂·CHOH·CH₂J, und diejenige des *Esdragoljodhydrins* zu CH₃O·C₆H₄·CH₂·CHOH·CH₂J. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1227—33. 20/12. 1907.)

DÜSTERBEHN.

Arthur Michael u. Howard D. Smith, *Die Addition von Halogenen an Zimtsäure und einige von deren Derivaten*. MICHAEL u. WHITEHORNE (Ber. Dtsch. Chem. 34. 3662; C. 1901. II. 1307) haben gezeigt, daß bei der *Einw. von Brom auf Zimtsäureäthylester* in CCl₄ im Dunkeln neben dem gewöhnlichen Dibromid *Zimtsäureäthylesteralloddibromid* entsteht. Das Mengenverhältnis zwischen Dibromid u. Alloddibromid hängt sehr stark von Versuchsbedingungen ab, die nicht genau festgelegt werden konnten. Da SUDBOROUGH u. THOMPSON (Journ. Chem. Soc. London 83. 671; C. 1903. II. 114) aus Zimtsäureäthylester nur Spuren des Alloddibromids erhalten konnten, haben Vff. die Verss. von MICHAEL u. WHITEHORNE wiederholt. Auch durch die neue Versuchsreihe konnten die Bedingungen für die B. des Alloddibromids nicht genau ermittelt werden, doch wurde bei 30 Verss., bei denen CCl₄ als Lösungsmittel benutzt und Brom im Dunkeln einwirken gelassen wurde, immer etwas Alloddibromid erhalten, und bei einigen der Verss. bestanden fast 50% des Gemisches aus dem Alloddibromid.

Allozimtsäuredichlorid entsteht nach den Verss. der Vff. neben dem höher schm. Isomeren in geringer Menge auch dann, wenn ein k. Gemisch aus Zimtsäure und einer Lsg. von Chlor in CCl₄ dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird. Eine bedeutend größere Menge des Alloddichlorids wird aber gebildet, wenn die Sonnenstrahlen zuerst durch Lsgg. gehen, die den violetten Teil des Spektrums absorbieren. Die Umwandlung des Alloddichlorids in das gewöhnliche Dichlorid geht demnach unter Absorption von Energie aus den chemisch wirksamen Strahlen vor sich. Sie hängt weitgehend von der Intensität des weißen Lichtes ab, da die Addition im zerstreuten Tageslicht gleichfalls unter B. einer bedeutenden Menge Alloddichlorid verläuft. Nach den Beobachtungen der Vff. genügt es, bei der Darst. des Alloddichlorids die chemisch wirksamen Strahlen fernzuhalten, alle anderen, von LIEBERMANN und FINKENBEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2235; C. 95. II. 821) angewandten Vorsichtsmaßregeln sind unnötig. Entsprechende Resultate wurden beim *Zimtsäuremethylester* erhalten. Im Sonnenlicht entsteht praktisch nur das hoch schm. *Esterdichlorid* (F. 101°), im diffusen Licht ein Gemisch dieser Verb. mit dem öligen *Alloddichlorid*, und im Dunkeln nur das letztere. *Cinnamylchlorid* gibt im Dunkeln ein dem Zimtsäurealloddichlorid entsprechendes, öliges Dichlorid, im hellen

Sonnenlicht ein festes Additionsprod., das bei der Zers. mit W. Zimtsäuredichlorid gibt.

Die Verss. der Vf. zeigen, daß in der Zimtsäurereihe die Additionsrkk. in einer Weise von der Natur des zu addierenden Stoffes abhängig sind, die bei anderen Gruppen ungesättigter, stereoisomerer SS. unbekannt ist. Unter Bedingungen, unter denen aus Zimtsäure quantitativ das Allodichlorid gebildet wird, entsteht eine verhältnismäßig kleine Menge des Allodibromids, und bei der Einw. von Brom auf Zimtsäureester ist die Ausbeute an Allodibromid in weitgehendem Maße von dem angewandten Lösungsmittel abhängig.

Cinnamylchlorid (CLAISEN u. ANTWEILER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2124), Kp₁₅. 136—137°, F. 35—36°. *Dichlorid*, C₆H₅CHClCHClCOCl, prismatische, an den Enden abgerundete Nadeln (aus PAe.), F. 54—55°, sl. in CS₂, Aceton, Eg., Chlf., Bzl., h. PAe., l. in Ä., wl. in k. PAe. Ist gegen W. ziemlich beständig und wird erst bei 10-stdg. Schütteln vollständig in Zimtsäuredichlorid übergeführt. (Amer. Chem. Journ. 39. 16—28. Jan. TUTTS Coll., Mass.) ALEXANDER.

G. Schroeter, *Über β-Alkylzimtsäuren*. (3. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1090; C. 1904. I. 1261 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1589; C. 1907. I. 1625.) Vf. sieht sich zu vorliegender Mitteilung seiner noch nicht abgeschlossenen schon früher in Aussicht gestellten Verss. durch die Veröffentlichung von RUPF u. BUSOLT (S. 131) veranlaßt. Vf. hatte für die Darst. der β-alkylierten Zimtsäuren durch Einw. von Halogenessigestern in Bzl.-Lsg. bei Ggw. von Zn oder Mg auf arom. Ketone die Verwendung von Jodessigester und Mg für das vorteilhafteste gefunden; er wendet sich gegen die Bemerkung genannter Autoren, daß er die β-Methylzimtsäure mit wenig befriedigender Ausbeute erhalten habe, und bestreitet, daß sie die S. bei Anwendung von Acetophenon und Bromessigester und Zn in 90% Ausbeute erhalten haben, wofern sich ihre Angabe auf reine S., F. 97—98,5°, bezieht. Seine frühere Angabe schränkt er dahin ein, daß man bei der Darst. der β-Methylzimtsäure auch Bromessigester-Zn im Gegensatz zu Chloressigester-Mg ganz vorteilhaft verwenden kann. Die Forderung ungestörter Bearbeitung dieses Gebietes von RUPF und BUSOLT weist er zurück und stellt in einer Tabelle die von ihm u. seinen Schülern bisher dargestellten β-substituierten Phenylhydracrylsäuren und Zimtsäuren zusammen.

Bei den Seitenkettenhomologen ließen sich die primär auftretenden Hydracrylsäuren fast alle in guter Ausbeute fassen, indem man die durch Zers. der Mg-Verb. mit verd. H₂SO₄ erhaltenen Rohester direkt verseifte. — Während Vf. früher zweifelhaft war, ob die *Phenylpentylhydracrylsäure* nicht vielmehr Phenylpentylzimtsäure + Krystallwasser ist, glaubt er dies nicht mehr auf Grund des Vergleichs ihres F. mit dem der anderen dargestellten homologen SS. (vgl. Tabelle des Originals). — Ein Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeiten von β-Äthyl-, β,n-Propyl- und β,n-Butylphenylhydracrylsäure ergab, daß sich dieselben wie 2:5:3 verhalten; die Zers. in CO₂, W. und Styrole begann bei der Propylsäure bei 135°, bei der Butylsäure bei 145° u. bei der Äthylsäure bei ca. 150°. Als Maß der Zers. galt das Gewicht des in Barytvorlagen ausgeschiedenen Carbonatnd. nach ca. 1-stündigem, langsamem Erhitzen der 3 SS. nebeneinander im Schwefelsäurebade auf schließlich 150°. Dies entspricht früheren (l. c.) Beobachtungen, nach denen ein Gesetz vorzuliegen scheint, daß die β-Phenylalkylhydracrylsäuren mit Alkylgruppen gerader C-Zahl beständiger als die mit ungerader sind; wahrscheinlich werden sich aber die Unterschiede bei höherer C-Zahl allmählich ausgleichen. — Eine dem Vf. brieflich geäußerte Vermutung von VORLÄNDER, daß unter den p-substituierten β-Alkylzimtsäuren solche mit liquokristalliner Phase zu finden sein möchten, bestätigte sich (vergl. den experimentellen Teil). Bei einem älteren

Präparat der *p*,*β*-Dimethylzimtsäure, das unscharf bei 135° schmolz, beobachtete VORLÄNDER die liquokrySTALLINE Zwischenphase beim Abkühlen; auch zeigte sich, daß sie in zwei festen Phasen, lange Spieße und Tafeln von völlig verschiedenem Habitus, auftritt; die letzten lassen sich leicht in erstere zurückverwandeln. — Die *p*-Nitro-*β*-methylzimtsäure, deren Konstitution früher (l. c.) bewiesen wurde, zeigte sich nach VORLÄNDER (S. 190) in Mischung mit *β*-Cinnamylacrylsäure liquokrySTALLINISCH.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet mit Otto Buchholz.) Wenn man *p*-Methoxyacetophenon, Jodessigester und Mg in Bzl.-Lsg. aufeinander einwirken läßt, die klare Lsg. der Mg-Verb. mit verd. H₂SO₄ zersetzt u. das Bzl. nach dem Trocknen mit CaCl₂ abdestilliert, bleibt *p*-Anisylmethylhydracrylsäureester zurück. Destilliert man das Öl unter vermindertem Druck, so tritt Zers. ein nach der Gleichung:

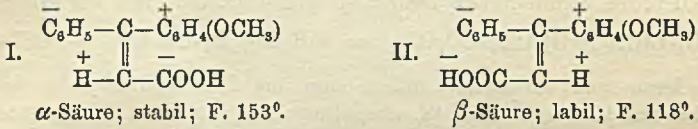


Die Zers. kann man vermeiden, indem man aus dem Hydracrylsäureester durch Erhitzen bis auf 150° im Ölbade W. abspaltet. Aus dem Dest. des so entstandenen, zwischen 170—200° unter 15 mm Druck ohne merkliche Zers., jedoch unter Hinterlassung eines hochad. Rückstandes sd. Zimtsäureesters erhält man durch Verseifung die *p*-Methoxy-*β*-methylzimtsäure, CH₃O[4]·C₆H₄·[1]C(CH₃):CH·COOH, in k. A. wl., aus A. bei 156,5° scharf schmelzende Krystalle. — *p*-Äthoxy-*β*-methylzimtsäure, C₂H₅O[4]·C₆H₄·C(CH₃):CH·COOH, B. aus *p*-Äthoxyacetophenon, Jodessigester und Mg in Bzl.-Lsg.; der Rohester destillierte unzers., aus 10 g Destillat resultierten 7,5 g S. Aus CS₂ u. aus A. umkrystallisiert, farblose Krystalle, die bei 122,2 bis 122,8° liquokrySTALLIN werden und bei 159,2—159,4° scharf schmelzen. — *β*-Phenyl-*n*-propylhydracrylsäure, (C₆H₅)(CH₂·CH₂·CH₂)C(OH)·CH₂·COOH, entsteht durch direkte Verseifung des durch Vereinigung von Butyrophenon mit Jodessigester-Mg in fast quantitativer Ausbeute erhaltenen Rohesters. Aus 15 g Ester resultierten 10—12 g rohe S.; aus 60%ig. Spiritus oder besser aus Bzl. umkrystallisiert, F. 121,5—122°. Die Lsg. des Na-Salzes der S. gibt mit AgNO₃ einen weißen, ziemlich lichtbeständigen Nd. des Ag-Salzes. In konz. H₂SO₄ löst sich die Oxysäure mit braungelber Farbe; durch Eis wird aus der Lsg. die früher (l. c.) beschriebene feste *β*-Propylzimtsäure (F. 94°) gefällt, aus 1 g Oxysäure wurden 0,8 g Zimtsäure erhalten. In Acetylchlorid löst sich die Oxysäure beim Erwärmen unter HCl-Entwicklung auf, es entsteht ein alkaliunlös. Öl, das beim Verseifen eine langsam erstarrende S. gibt, die noch untersucht wird. — *β*-Phenyl-*n*-butylhydracrylsäure, (C₆H₅)(CH₂·CH₂·CH₂·CH₂)C(OH)·CH₂·COOH; aus 15,5 g *n*-Valerophenon etc. resultieren 20 g Rohester; je 3 g Ester gaben beim Verseifen 2,5 g feste, trockne S.; aus CS₂ umkrystallisiert F. 106—107°; die Oxysäure löst sich in konz. H₂SO₄ mit brauner Farbe, durch Eis wird die *β*,*n*-Butylzimtsäure, C₆H₅·C(CH₂·CH₂·CH₂·CH₂):CH·COOH, zunächst ölig gefällt; allmählich wird sie fest; aus wenig Pae. umkrystallisiert, F. 48—49° (unscharf); das Ag-Salz ist weiß und wl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 5—12. 18/1. 1908. [4/12. 1907.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

R. Stoermer u. E. Friderici, Über stereoisomere *β*-Arylzimtsäuren. III. Mitteilung über geometrisch-isomere Derivate des Diphenyläthylens. (II. Mitteilung: LIEBIGS Ann. 342. 1; C. 1905. II. 1592.) A. Phenylmethyläthercumarsäure und -cumarinsäure. Der ölige, ungesättigte Ester der *β*-o-Anisylzimtsäure liefert bei der Verseifung mit alkoh. KOH ein Gemisch zweier SS., die sich durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen (F. 118, bezw. 153°). Die Tatsache, daß das Gemisch nicht unter 118° schm., scheint anzudeuten, daß die SS. isomorph sind. Beide besitzen die gleiche Zus., und die sehr ähnlichen Eigenschaften, auch der Derivate (die Ester haben gleichen Kp.), schließen ver-

schiedene Molekulargröße aus. Da sie beide bei der Reduktion mit Natriumamalgam dieselbe β , β -Phenylanisylpropionsäure geben, so müssen sie stereoisomer sein. — Die niedriger schm. β -Säure, in A. oder Bzl. gel., geht bei der Bestrahlung durch die Sonne oder mit ultravioletem Licht in die höher schm. α -Säure über; der umgekehrte Vorgang findet nicht statt, weshalb die α -Säure als die stabile zu bezeichnen ist. Behandelt man die labile β -Säure in Lsg. mit Br, so vollzieht sich bei kurzer Sonnenbelichtung die gleiche Umwandlung.

Beide SS. addieren kein Br. — Mit Rücksicht auf die von HANTZSCH u. von ABEGG aufgestellte Spannungsreihe der Radikale lassen sich für die beiden SS. folgende Formeln aufstellen:



Wegen der *cis*-Stellung des Carboxyls mit dem dem Anisyl gegenüber negativeren Phenyl muß die β -Säure die stärkere sein, was auch tatsächlich der Fall ist. — Beim Esterifizieren liefern beide SS. im wesentlichen den β -Ester. — Bei der Salzbildung scheinen keine derartigen Umlagerungen stattzufinden; jede S. bildet das ihr zugehörige Salz, aus dem unter bestimmten Bedingungen die entsprechende S. regeneriert werden kann. — Durch Einw. von Acetylchlorid als Entalkylierungsmittel wird nur die α -Säure entalkyliert unter gleichzeitigem Übergang in Phenylcumarin, da bei dieser, infolge der Nachbarschaft der reagierenden Gruppen, die Möglichkeit der Ringbildung am größten ist. Die labile S. wird durch Acetylchlorid in die α -Form umgelagert; in Bzl.-Verdünnung sind nach 6-stdg. Einw. nur geringe Mengen Cumarin entstanden, während der F. der S. sich auf 143° erhöht hat. Auf Grund dieses Verhaltens ist die Konfiguration der SS. als erwiesen anzusehen. In Übereinstimmung hiermit liefert das Dinatriumsalz des Cumarins mit Dimethylsulfat in neutraler Lsg. den Dimethylester der stabilen S., in alkal. Lsg. die stabile Methyläthersäure, welche beim Methylieren in neutraler Lsg. mit Dimethylsulfat den erwähnten Ester gibt. Da in der α -Säure die Methoxygruppe sicher am Benzolkern haftet, so kann der Dimethylester keine ringförmige Struktur besitzen, u. er ist auch strukturidentisch mit dem öligen Dimethylester der Phenylcumarsäure u. daher mit diesem stereoisomer; in beiden haftet die eine Methoxygruppe am Benzolkern, die andere am Carbonyl der S. Dieselbe Stereoisomerie muß man auch für die nicht phenylierte Cumar- und Cumarinsäure anerkennen.

o-Methoxybenzophenon erhält man durch Einw. von Phenylmagnesiumjodid oder -bromid in Ä. auf Methylsalicylaldehyd, Zerlegen mit verd. H_2SO_4 und Oxydation des entstandenen *o*-Methoxybenzhydrols (Krystalle aus h. A.; F. 141°) mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 ; sehr große, harte Krystalle; F. 39°; Kp₂₇. 210°. — Erwärmt man das *o*-Methoxybenzophenon in Bzl. mit Bromessigester und Zinkspänen, gießt noch warm in mit H_2SO_4 angesäuertes Eiswasser, so erhält man β ,*o*-Anisylphenylhydracrylsäureester, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$; Krystalle aus Methyl- oder Äthylalkohol; F. 57,5–58°; Kp₇. 190–196°; Kp₁₈. 200–205°; in letzterem Falle spaltet sich bereits W. ab. Die rubinrote Lsg. in H_2SO_4 wird schnell olivgrün. Kalte alkoh. KOH verseift zu *Anisylphenylhydracrylsäure*; Krystalle aus verd. A.; F. 139°; spaltet beim Schmelzen CO_2 und W. ab; H_2SO_4 färbt gleichfalls rubinrot, danach olivgrün. — Ba-Salz; F. 225°; ll. in A. — Durch 40–50 Minuten langes Kochen des Anisylphenylhydracrylsäureesters mit Acetylchlorid und Acetanhydrid tritt vollständige Wasserabspaltung ein unter B. von β ,*o*-Anisylzimtsäure

ester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{\text{C}_6\text{H}_5} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; farbloses, stark lichtbrechendes Öl; Kp_{20} . 215—220°; löst sich in konz. H_2SO_4 sofort mit intensiv olivgrüner Farbe.

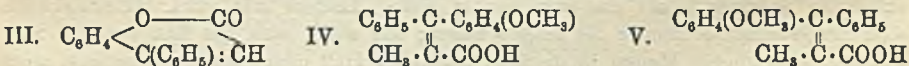
Verseift man den Ester mit k., 10%ig., alkoh. KOH und säuert nach dem Verdünnen mit W. mit HCl oder Essigsäure an, so ergibt sich ein Gemisch der stereoisomeren Anisylzimtsäuren, das sich am besten bei fraktionierter Krystallisation aus Bzl. zerlegen läßt. Die α -Säure, durch wiederholtes Aufnehmen in Bzl. und langsames Krystallisieren gewonnen, bildet feine, weiße Krystalle mit 1 Mol. Krystallbenzol; F. 146°; nach dem Trocknen bei 80—95° liegt der F. bei 153°. — Viel schwieriger ist die β -Säure zu erhalten; sie hinterbleibt bei langsamem Verdunsten der letzten Mutterlaugen im Vakuumexsiccator als feiner, weißer Schlamm, der durch wiederholtes Umlösen aus Bzl. oder Ä. krystallinisch wird; F. 111°; nach dem Trocknen 118°. Beide SS. sind unl. in W.; ll. in Ä.; weniger in Eg.; swl. in Lg. In % lösen von der α -, bezw. β -Säure: A. 1,33, bezw. 3,75; Bzl. 0,67, bezw. 3,3; CS_2 0,51, bezw. 2,4. Außer aus Bzl. krystallisieren sie stets ohne das Lösungsmittel; die α -Säure ist überall schwerer l. als die β -Säure. — In verd. S. mit Natriumamalgam behandelt, liefern beide SS. in gleicher Weise β ,*o*-Anisylhydrozimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; Krystalle aus verd. A.; F. 131°.

Nach Neutralisation der SS. mit Soda bildet sich durch Einw. von Bromwasser unter CO_2 -Entw. nur die α -Verbindung des Anisylphenylbromäthylens (F. 78,5°), niemals das β -Bromid. — Aus den Ag-Salzen der SS. und Jodjodkaliumlg. entsteht Anisylphenyljodäthylen, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{OJ}$; schwach gelbe Prismen aus A.; F. 84°. Dieses, das hochschmelzende Stereoisomere darstellende, Prod. läßt sich auch durch lange Uviolbestrahlung nicht in das andere Isomere umlagern. — Na-Salz der α -Säure; anscheinend nicht krystallinisch aus A. beim Verdampfen; etwas hygroskopisch; F. 255°; sl. in W. und A. Durch verd. SS. läßt sich die α -Säure vom F. 153° daraus zurückgewinnen. — Na-Salz der β -Säure; feine, stark glänzende, sich fettig anfühlende Schuppen aus W.; schm. bei 105°; verliert das Krystallwasser u. zeigt dann den F. 282°; aus absol. A. krystallisiert es direkt wasserfrei; nicht hygroskopisch; weniger l. als das Salz der α -Säure. Liefert mit verd. Mineralsäuren oder Essigsäure fast immer die stabile Säure; nur wenn man das fein verteilte Salz mit der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -n. äth. trockener HCl oder Oxalsäure zerlegt, wird die labile S. regeneriert. — Leitet man CO_2 in die wss. Lsg. des α -Salzes, so wird α -Säure abgeschieden; bringt man letztere durch Soda wieder in Lsg., so vermag CO_2 keine Fällung wieder hervorzurufen. Aus der Lsg. des β -Salzes fällt CO_2 nach 1—2 Minuten nicht labile, sondern stabile S. — Von den Ag-Salzen ist das β -Salz krystallin; F. 170° unter Zers.; das amorphe α -Salz schm. noch nicht bei 300°; beide sind lichtbeständig.

Das Pyridinsalz der α -Säure, durch Kochen der fein verteilten S. mit W. und viel Pyridin erhalten, bildet Krystalle vom F. 62°; verliert an der Luft rasch die organische Base unter B. reiner S. — Das Salz der β -Säure bildet sich leichter; feine, weiße Nadeln; F. 83°; verliert das Pyridin erst nach 8 Tagen vollkommen. — Größere Beständigkeit zeigen die Piperidinsalze. α -Salz; weiße Krystalle; F. 54—55°; l. in W. und A.; ist erst nach 3 Wochen vollständig dissoziiert; durch Einw. von SS. entsteht stets stabile S. — β -Salz; F. 194°; schwerer l. in W. und A. und anderen Lösungsmitteln; recht beständig. Verbält sich gegen SS. genau wie das Na-Salz. — Beim Einleiten von HCl in die stark gekühlten Lsgg. von α - oder β -Säure in Methylalkohol entsteht in der Hauptsache β -Ester als klares, farbloses Öl. In reinem Zustande gewinnt man die Ester durch schwaches Erwärmen der wss. Lsg. der Na-Salze mit neutralem Dimethylsulfat, oder durch Einw. von CH_3I auf die Ag-Salze in Bzl. — Ester der α -Anisylzimtsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2$, wohl ausgebildete, derbe Krystalle aus Methylalkohol; F. 58°; liefert beim Verseifen mit

k. alkoh. KOH α -Säure. — Der β -Ester ist ölig und erstarrt noch nicht bei -20° . Beim Verseifen erhält man β -Säure neben wenig α -Säure. — Belichtet man den α -Ester ca. 70 Stdn. mit Uviollicht oder an der Sonne, so geht er in den β -Ester über; letzterer bleibt bei dieser Behandlung unverändert. — Durch Einw. von NH_3 lagert sich der ölige β -Ester in den krystallinischen α -Ester um; Amidbildung findet nicht statt. — Entalkyliert man die SS. durch k. Acetylchlorid oder durch Eintragen in h., höchst konz. KOH (175%), so bildet sich β -Phenylcumarin, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (II.); feine, weiße Nadeln aus A., Würfel aus Ä., Nadeln aus W.; F. 105° ; wl. in h. W., sonst ll.; gibt weder in W., noch in A. mit FeCl_3 eine Färbung. Verd. NaOH löst gelb; konz., besonders nach dem Erhitzen, farblos; wird aus dieser Lsg. durch CO_2 in feinen, weißen Nadeln ausgefällt. Aus der farblosen Lsg. in H_2SO_4 fällt es beim Verdünnen gleichfalls unverändert wieder aus. — Dinatriumsalz der Phenylcumarinsäure; ziemlich leicht zerfließliche Krystalle aus A.; zwl. in A. Löst man das reine Salz in W. und behandelt mit neutralem Dimethylsulfat, so entsteht der Methyl-ester der stabilen Anisylzimtsäure; ist überschüssiges Alkali zugegen, so bildet sich die α -Säure.

B. Stereoisomere α -Methyl- β , α -anisylzimtsäuren. In analoger Weise, wie oben beschrieben, erhält man aus o-Methoxybenzophenon, α -Brompropionester und Zink α -Methyl- β , α -anisyl- β -phenylhydracrylsäureester, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_4$; F. 65° . Liefert, mit Acetanhydrid u. Acetylchlorid behandelt, den Methylanisylzimtsäureester (farbloses Öl; Kp_{18} . $200-210^\circ$), welcher beim Verseifen mit alkoh. KOH in der Hauptsache α -Methyl- β -phenylcumarin gibt. Farblose Nadeln aus A.; F. 79° ; l. in den meisten organischen Mitteln; in NaOH löst es sich weniger als die nicht methylierte Verb. — Die in geringer Menge entstandenen Stereoisomeren lassen sich auch hier durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. trennen. Die schwerer l., höher schmelzende, stabile Methylanisylzimtsäure (IV.) krystallisiert mit Krystallbenzol u. schm., davon befreit, bei 139° . Die labile Säure (V.) ist schwerer zum Erstarren zu bringen und krystallisiert viel schlechter; F. 110° . Im Licht der Sonne wie der Quecksilberlampe verhalten sich beide wie die Anisylzimtsäuren; doch konnte durch Br im

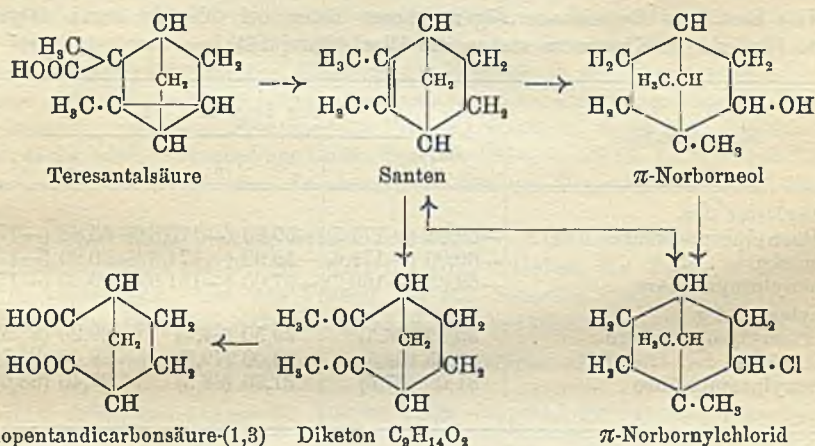


Sonnenlicht eine Umlagerung der labilen S. nicht erzielt werden. — α -Methyl- β , α -oxyphenyl- β -phenylhydracrylsäureester, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$, aus o-Oxybenzophenon, Brompropionsäureester und Zink in Bzl. und Zers. mit k., verd. H_2SO_4 ; Krystalle aus A.; F. 136° . Löst sich in H_2SO_4 mit rubinroter, rasch braun werdender Farbe. Bei dem Vers., den Methylphenyloxyzimtsäureester zu gewinnen, erhält man stets α -Methyl- β -phenylcumarin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 324—43. 8/2. [29/1.] (Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Luigi Mascarelli u. Ugo Pestalozza, Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbindungen und den entsprechenden hexahydrierten Verbindungen. 'Gaz. chim. ital. 38. I. 38—54. — C. 1908. I. 252.) ROTH-Cöthen.

F. W. Semmler und Karl Bartelt, Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Konstitutionsaufklärung des Santens C_9H_{14}). (Fortsetzung von S. 635.) Oxydiert man Santen in der früher angegebenen Weise mit Ozon oder KMnO_4 , so erhält man das gleiche Gewicht an einer Verb. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Die eine CO-Gruppe dieses Diketons steht, wie bereits nachgewiesen ist, mit einer Methylgruppe in Zusammenhang; bezüglich des zweiten Carbonyls war dagegen noch die Möglichkeit offen, daß es in anderer Weise, z. B. als Ringglied, gebunden war. Diese Eventualität

ist jetzt durch die Oxydation mit überschüssiger Bromlauge ausgeschlossen worden, bei welcher mit guter Ausbeute (10 g aus 20 g Diketon) die *trans*-Cyclopentandicarbonsäure-(1,3) von J. WISLICENUS und POSPISCHILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1950; C. 98. II. 770) gewonnen wurde. Die Reinigung der Rohsäure gelingt durch Umlösen aus Wasser oder besser durch Umwandeln in den *Dimethylester*, $C_9H_{14}O_4$ (Kp₉. 118–120°; D²⁰. 1,137; n_D = 1,4576; Mol.-Refr. 44,60, ber. 44,84) u. Verseifen des letzteren. — Das durch 1/2-stünd. Kochen mit Acetanhydrid hergestellte *Anhydrid* der Säure krystallisierte aus Ä. in breiten Tafeln; F. 160–161°; Kp₉. 158 bis 163°. — Bei kurzem Kochen mit verd. alkoh. Kali wurde es zur *cis*-Cyclopentandicarbonsäure-(1,3) aufgespalten; Krystalle aus W.; F. 120–121°. — Den Zusammenhang zwischen dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ u. dem Santen, sowie die Beziehungen des letzteren zum π -Norborneol und der *Teresantalsäure* erläutern Vff. durch nachstehendes Schema:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 385–89. 8/2. [Mitte Januar.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Thomas Percy Hilditch, *Die Beziehung zwischen ungesättigtem Charakter und optischer Aktivität*. Teil I. *Die Menthyl- und Bornylester der β -Phenylpropionsäure, Zimtsäure und Phenylpropionsäure*. WALDEN (Ztschr. f. physikal. Ch. 20. 569; C. 96. II. 881) hat den Satz aufgestellt, daß eine Abnahme des Sättigungsgrades einer Verb. von einer Zunahme des Drehungsvermögens begleitet ist. Durch vorliegende Unters. der *Bornyl- und Menthylester der β -Phenylpropionsäure, Zimtsäure und Phenylpropionsäure* wird aber dieser Satz nur für den Ersatz einer einfachen durch eine doppelte Bindung bestätigt; für den Übergang einer Äthylen- in eine Acetylenbindung trifft er nicht zu. Andere physikalische Eigenschaften der Ester scheinen aber ganz regelmäßig durch eine Änderung des Sättigungszustandes beeinflußt zu werden: so steigen Kp. und D. mit abnehmender Sättigung, der Brechungsindex steigt beim Übergang von der einfachen zur doppelten Bindung, um beim Übergang zur dreifachen wieder auf einen mittleren Wert zu sinken.

Experimentelles. *Menthyl- β -phenylpropionsäureester*, $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{10}$, erhält man durch Behandeln von β -Phenylpropionsäure mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbade und Erhitzen des Gemisches nach Aufhören der HCl-Entw. mit Menthol auf 120°; man wäscht das Prod. mit verd. Na_2CO_3 , extrahiert mit Ä. und fraktioniert im Vakuum; der Ester ist eine wachsähnliche M. von Prismen, F. 28°, Kp₂₅. 210–212°; D²⁵. 0,9836; n_D¹⁷ = 1,5004

(vgl. Tschugajew, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 606; C. 1902. II. 1238); — *Menthylzimtsäureester*, $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, analog dargestellt, ist ein Öl, $K_{p_{27}}$ 230—233°, das bei -15° noch nicht fest wird; D^{17}_4 1,0079; $n_D^{17} = 1,5433$. — *Menthylphenylpropionsäureester*, $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, entsteht beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von Phenylpropionsäure u. Menthol bei 140° in ca. 4 Stdn.; gelbe Krystalle, F. 33° , $K_{p_{20}}$ 235—238°; D^{23}_4 1,0595; $n_D^{17} = 1,5239$. — *Bornyl- β -phenylpropionsäureester*, $C_{19}H_{28}O_2$, wird analog dem Mentylester dargestellt; gelbes Öl, $K_{p_{20}}$ 205—207°; D^{17}_4 1,0350; $n_D^{17} = 1,5142$. — *Bornylzimtsäureester*, $C_{19}H_{24}O_2$, aus Borneol und Zimtsäure durch Einleiten von HCl bei ca. 130° in 5 Stdn.; gelbes Öl, $K_{p_{27}}$ 226—230°; D^{17}_4 1,0571; $n_D^{17} = 1,5525$. — *Bornylphenylpropionsäureester*, $C_{19}H_{28}O_2$, wie der Zimtsäureester dargestellt, ist eine krystallinische M., F. 45° , $K_{p_{21}}$ 228—230°; D^{16}_4 1,0884; $n_D^{17} = 1,5500$ (in unterkühlter Fl.).

Die Best. des Rotationsvermögens dieser Ester bei 20 — 22° ergab folgende Werte für $[\alpha]_D$ (in Klammern stehen die Werte für $[M]_D$):

Konzentration	der Lag. in Chlf.		
	10%	5%	2½%
Menthylester der			
β -Phenylpropionsäure	-59,55 (-171,5)	-59,30 (-170,8)	-60,80 (-175,1)
Zimtsäure	-60,00 (-171,6)	-59,90 (-171,3)	-60,80 (-173,9)
Phenylpropionsäure	-58,65 (-166,7)	-57,00 (-161,9)	-60,20 (-171,0)
Bornylester der			
β -Phenylpropionsäure	30,25 (86,5)	29,50 (84,4)	29,20 (83,5)
Zimtsäure	29,05 (82,5)	28,00 (79,5)	28,40 (80,7)
Phenylpropionsäure	31,05 (87,6)	31,30 (88,3)	31,40 (88,6)

Konzentration	der Lag. in Aceton		
	10%	5%	2½%
Menthylester der			
β -Phenylpropionsäure	-56,45 (-162,6)	-57,90 (-166,8)	-60,00 (-172,8)
Zimtsäure	-64,45 (-184,3)	-62,90 (-179,9)	-63,60 (-181,9)
Phenylpropionsäure	-55,55 (-157,6)	-52,60 (-149,4)	-52,40 (-148,8)
Bornylester der			
β -Phenylpropionsäure	29,00 (82,9)	28,00 (80,1)	29,20 (83,5)
Zimtsäure	29,10 (82,6)	26,80 (76,1)	27,60 (78,4)
Phenylpropionsäure	31,70 (89,4)	31,00 (87,4)	30,20 (85,2)

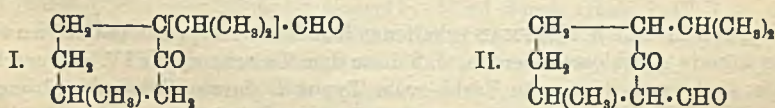
Aus diesen Zahlen folgt eine stetige, aber relativ kleine Änderung der Rotation bei einer Änderung des Sättigungsgrades des Säureradikals. Die kleinen Differenzen erklären sich aus den geringen Massenunterschieden der aktiven Molekeln. Unterscheiden sich aber Gruppen von Alkoholderivaten nur durch den Sättigungsgrad an entsprechenden Stellen der Molekeln, so müßte man annehmen, daß der von diesen Unterschieden ausgehende optische Effekt immer im gleichen Sinne für jeden Alkohol bei dem betreffenden Derivat erfolgen müßte. Wäre dies zutreffend, so wäre hiermit die Abhängigkeit der Rotationsdifferenzen von dem Einfluß der Säuregruppen in diesen Estern einigermaßen wahrscheinlich gemacht. Bildet man nun die Differenzen zwischen $[\alpha]_D$ der Ester u. der Alkohole (Menthol: $[\alpha]_D = -48,4^\circ$, Borneol: $[\alpha]_D = 37^\circ$):

Konzentration	In Chlf.			In Aceton		
	10%	5%	2½%	10%	5%	2½%
Menthylester der						
β-Phenylpropionsäure	11,1	10,9	12,4	8,0	9,5	11,6
Zimtsäure	11,6	11,5	12,4	16,0	14,5	15,2
Phenylpropionsäure	10,2	8,6	11,8	7,1	4,2	4,0
Bornylester der						
β-Phenylpropionsäure	6,7	7,5	7,8	8,0	9,0	7,8
Zimtsäure	7,9	9,0	8,6	7,9	10,2	9,4
Phenylpropionsäure	5,9	5,7	5,6	5,3	6,0	6,8

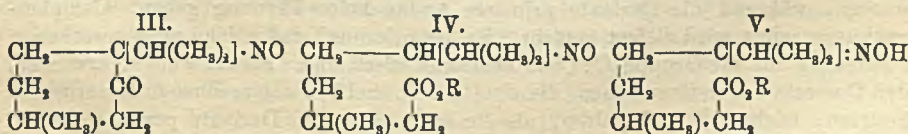
so sieht man, daß das olefinische Radikal einen größeren, das Radikal mit der dreifachen Bindung aber einen geringeren Einfluß als das gesättigte ausübt. Bei den Menthylestern wird die negative Drehung um die angegebenen Größen vermehrt, während die positive Drehung des Borneols in den Estern vermindert erscheint. Die Säureradikale haben also einen verminderten Einfluß auf die Rotation der Alkohole, der durch eine doppelte Bindung verstärkt, durch eine dreifache abgeschwächt wird. (Proceedings Chem. Soc. 23. 287—88. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 1—15. Jan. London. Univ. College. Organ.-chem. Lab.) FRANZ.

Reginald W. L. Clarke, Arthur Lapworth u. Elkan Wechsler, *Kondensation von Ketonen, welche die Gruppe ·CH₂·CO·CH: enthalten, mit Estern in Gegenwart von Natriumäthylat*. Um den Verlauf der Rk. zwischen Cyandihydrocarvon und Amylnitrit in Ggw. von Natriumäthylat (S. 366) aufklären zu können, wurden entsprechende Verss. mit Ketonen, welche die Gruppe ·CH₂·CO·CH oder ·CH₂·

CO·C:C enthalten, angestellt. Hierbei zeigt sich, daß die Salpetrigsäureester ein anderes Resultat herbeiführen als Carbonsäureester, während doch anzunehmen wäre, daß beide Estergruppen im normalen Verlaufe der Esterkondensation in die Gruppe ·CH₂·CO· eingriffen. Abweichend hiervon reagiert der Salpetrigsäureester ausschließlich mit der Gruppe ·CO·CH:. Nimmt man nun an, daß auch die Carbonsäureester primär diese Gruppe angreifen, so würde man, ausgehend von Menthon u. Ameisensäureester, zu einem Kondensationsprod. (I.) kommen, das nach DIECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2670; C. 1900. II. 892) unbeständig wäre und durch Addition von Alkohol in die Generatoren zerfiele, worauf nun das langsamer entstehende wirkliche Prod. (II.) entsteht, das durch B. der Na-Verb. der Enolform



stabilisiert wird. Bei Anwendung eines Alkylnitrits entsteht die ebenfalls unbeständige Form (III.), welche nun aber, da die Bindung :C·NO fester ist als :C·CO,

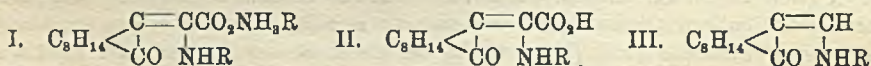


durch Anlagerung von Alkohol in IV. übergeht, das sich in die Isonitrosoform V.

umlagert. Aus Pulegon wird unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls ein Oximinoester erhalten, der bei der Oxydation mit Permanganat Essigsäure, Ameisensäure, salpetrige Säure und β -Methyladipinsäure liefert, so daß eine Umlagerung in Isopulegon eingetreten sein muß. α -Bromcampher liefert nur Isonitrosocampher, während Fenchon auf Grund seines Besitzes der Gruppe $C_3 : C \cdot CO \cdot C : C_3$ (SEMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2581; C. 1906. II. 878) nicht reaktionsfähig ist.

Experimentelles. Man fügt 1 Mol. Menthon zu einer eiskalten Lsg. von 1 Atom Na in A. und hierzu 1 Mol. Amylnitrit, wobei die Temperatur nicht über 2° steigen soll. Nach mehrstdg. Stehen destilliert man mit Wasserdampf, schüttelt den Rückstand mit Tierkohle, filtriert und setzt zum kalten Filtrat HCl; das entstandene Oxim der β, ζ -Dimethyloctan- ϵ -onsäure, $C_{10}H_{18}O_3N$, ist identisch mit dem aus Menthon und Amylnitrit in Ggw. von S. erhaltenen. — *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{10}H_{25}O_5N_3$, aus dem Oxim beim Erwärmen mit wss. *p*-Nitrophenylhydrazinacetat erhalten, bildet ein gelbes Krystallpulver, F. 130°. — Semicarbazon, $C_{11}H_{21}O_3N_3$, kleine, weiße Krystalle. Das in analoger Weise aus Pulegon gewonnene Oxim $C_{10}H_{17}O_3N$, Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 85°, ll. in A., Methylalkohol, Ä., Bzl., Chlf., Essigester, CS_2 , wl. in PAe., h. W. wird Oxim der Isopulegonsäure genannt; beim Erhitzen über F. zers. es sich, reduziert h. ammoniakal. Ag-Lsg.; es ist beständiger als das oben erwähnte Oxim, so daß man es zur Darst. des Semicarbazons erst mit HCl spalten muß; $C_{10}H_{16}O_3N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Krystalle aus A., F. 160°. Die Konstitution der Isopulegonsäure folgt aus der Oxydation mit Permanganat. (Proceedings Chem. Soc. 23. 294. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 30—40. Jan. 1908. New Cross, S. E. GOLDSMITHS College. Chem. Departm.) FRANZ.

J. Bishop Tingle und L. F. Williams, *Über die Einwirkung gewisser sekundärer Amine auf Campheroxalsäure. (II. Mitteilung über Campheroxalsäurederivate.)* (Vergl. TINGLE und ROBINSON, Amer. Chem. Journ. 36. 223; C. 1906. II. 1423). TINGLE u. HOFFMAN (Amer. Chem. Journ. 34. 217; C. 1905. II. 1489) haben durch Kondensation von Campheroxalsäure mit Dimethyl- u. Diäthylamin Prodd. erhalten, die aus 1 Mol. der Säure u. 2 Mol. der Base ohne Abspaltung von W. entstanden waren. Da Kondensationsprodd. aus sekundären Basen u. Ketonen oder Enolen bisher nicht dargestellt worden sind, haben Vf. die *Kondensationsprodd. aus Campheroxalsäure und sekundären Basen* eingehender untersucht. TINGLE und seine Mitarbeiter haben gezeigt, daß bei der Kondensation von Campheroxalsäure mit primären Aminen Derivate eines der 3 Typen I, II. u. III. entstehen. Aus dem Ver-

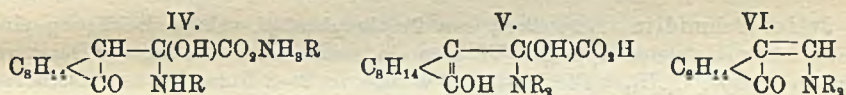


halten der von TINGLE u. HOFFMAN erhaltenen Kondensationsprodd. mit sekundären Aminen könnte geschlossen werden, daß diese dem Zwischentypus IV. entsprechende Derivate sind, aus denen die Verbb. vom Typus I. durch Wasserabspaltung entstehen. Solche Zwischenverbb. hatten bei Derivaten primärer Amine in einigen Fällen gefaßt werden können. Gegen diese Annahme spricht aber, daß die Kondensationsprodd. mit sekundären Aminen durch $FeCl_3$ u. A. intensiv violett gefärbt werden, während die Derivate primärer Amine keine Färbung geben. Campheroxalsäure selbst wird tiefrot gefärbt. Es ist bekannt, daß solche ausgesprochenen Färbungen für die Gruppe $C : COH$ charakteristisch sind. Ferner wäre zu erwarten, daß Derivate sekundärer Basen, die eine der Formel IV. entsprechende Konstitution besitzen, leichter W. abspalten, als die entsprechenden Derivate primärer Basen, während in Wirklichkeit das Gegenteil der Fall ist. Vf. sehen deshalb die Konstitutionsformel V. als die für die Verbb. aus Campheroxalsäure u. sekundären Basen

wahrscheinlichste an. Außer der Formel V. könnte nur noch eine Formel in Betracht kommen, bei welcher das N-Atom an die Ketogruppe der Campheroxalsäure gebunden ist. Bis die Konstitution vollkommen sichergestellt ist, schlagen Vff. für Derivate für diesen Typus den Namen „*Isocamphoformolaminderivate*“ vor. Es existieren demnach Derivate dreier verschiedener Reihen, solche des Camphoformenamins, des Camphoformolamins (vgl. TINGLE u. HOFFMAN, l. c.) und Derivate des Isocamphoformolamins.

In der vorliegenden Abhandlung werden Kondensationsprodd. der Campheroxalsäure mit Diisobutylamin, Diamylamin, Diisoamylamin, Dibenzylamin, Methylanilin, Äthylanilin, Benzyläthylamin und Acetylphenylhydrazin beschrieben. Mit p-Nitrobenzoyl-p-aminophenol, Di-p-nitrobenzoyl-p-aminophenol, m-Nitrobenzoyl-p-aminophenol, p-Nitrobenzoyl-o-aminophenol, Di-p-nitrobenzoyl-o-nitrophenol, m-Nitrobenzoyl-o-aminophenol, Di-m-nitrobenzoyl-o-aminophenol, Phenylsulfo-p-aminophenol, Phenylsulfo-o-aminophenol, Diphenylsulfo o-aminophenol, p-Acetoaminophenol, sowie mit Benzoylphenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin, Benzylmethylamin, Benzylanilin, Phenylhydrazin-p-sulfosäure, Phenyl- β -naphthylamin u. symm. Phenylmethylhydrazin konnten keine Kondensationsprodd. erhalten werden.

Beim Dimethyl- u. Diäthylamin vereinigen sich 2 Mol. der Base mit 1 Mol. der S. unter B. eines Salzes der Isoformolaminsäure, aus denen TINGLE u. HOFFMAN die entsprechenden freien SS. nicht erhalten konnten. Die anderen aliphatischen Amine geben keine Salze, sondern direkt die freie S. Der Eintritt höherer Alkylaminradikale setzt demnach die Acidität der Campheroxalsäure so stark herab, daß die Alkylaminderivate keine Salze mehr zu bilden vermögen. Bei den Alkylanilinderivaten ist der Säuretypus (V.) so unbeständig, daß er nicht isoliert werden kann. Unter spontaner Abspaltung von CO_2 u. W. entstehen vielmehr neutrale Prodd. vom Typus VI. Ebenso



verhalten sich Acetylphenylhydrazin und Dibenzylamin, während Äthylbenzylamin wie die aliphatischen Amine reagiert. Aus den Verbb. vom Typus V. entstehen Verbb. vom Typus VI. beim Erhitzen über den F. Alle untersuchten Substanzen, die mit Campheroxalsäure keine Kondensationsprodd. gaben, sind, wenn überhaupt, nur äußerst schwach basisch.

Experimentelles. *Diisobutylisocamphoformolamincarbonsäure*, $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{N}$ (V. R = C_4H_9), entsteht, wenn eine absol. alkoh. Lag. äquimolekulare Mengen Diisobutylamin und Campheroxalsäure 15 Min. lang auf dem Wasserbade erhitzt wird. Nadeln (aus A.), F. 179—180° unter Gasentw. Wird durch alkoh. FeCl_3 -Lsg. violett gefärbt. Beim Erhitzen über den F. entsteht *Diisobutylcamphoformenamin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{ON}$ (VI. R = C_4H_9), Platten (aus Aceton), F. 73—74°. Wird durch alkoh. FeCl_3 -Lsg. nicht gefärbt. — *Diamylisocamphoformolamincarbonsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}$ (V. R = C_5H_{11}), mkr. Krystalle (aus Aceton), F. 160°, ll. in A., Essigester, Aceton, Ä., Bzl., l. in Sodalsg. unter Gasentw. — *Diamylaminamphoformenamin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{ON}$ (VI. R = C_5H_{11}), Platten (aus Essigester), F. 43°, die nur schwer rein erhalten werden können. — *Diisoamylisocamphoformolamincarbonsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}$ (V. R = C_5H_{11}), mkr. Krystalle (aus Aceton), F. 156°, l. in wss. Sodalsg. — *Diisoamylcamphoformenamin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{ON}$ (VI. R = C_5H_{11}), schlecht ausgebildete Krystalle (aus Essigester), F. 40°. — *Dibenzylcamphoformenamin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{ON}$ (VI. R = C_7H_7), entsteht aus Campheroxalsäure und Benzylamin bei 3-stdg. Erhitzen im Rohr auf 130°. Kleine Krystalle (aus A.), F. 152°, gibt mit FeCl_3 keine Färbung. Analog werden erhalten: *Phenylmethylcamphoformenamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{ON}$ (VI. R₂ = C_6H_5 und CH_3), schwach gelbliche, tetra-

edrische Krystalle (aus Essigester), F. 126°, und *Phenyläthylcamphoformenamin*, $C_{19}H_{25}ON$ ($R_2 = C_6H_5$ und C_2H_5), dunkelgelbes, visköses Öl, K_{P110} . 285°. — *Benzyläthylisocamphoformolamin-carbonsäure*, $C_{21}H_{29}O_4N$ (V. $R_2 = C_7H_7$ u. C_2H_5), entsteht beim Erwärmen einer absol. alkoh. Lsg. von Benzyläthylamin u. Campheroxalsäure auf dem Wasserbade. Feine Krystallflocken (aus Essigester, F. 158° unter Gasentw., l. in wss. Sodalsg., gibt mit $FeCl_3$ Färbung. — *Benzyläthylcamphoformenamin*, $C_{20}H_{27}ON$ (VI. $R_2 = C_7H_7$ und C_2H_5), weiße Krystalle (aus A.), F. 57°. — *Acetylphenylamin-camphoformenamin*, $C_{19}H_{24}O_2N_2$ (VI. $R_2 = CH_3CO$ u. NHC_6H_5), entsteht aus der Bzl.-Lsg. von Acetylphenylhydrazin u. Campheroxalsäure bei 14-stdg. Erhitzen im Rohr auf 140–145°. Nadeln (aus A.), F. 174°. Wird durch $FeCl_3$ nicht gerärbt. Bei der Einw. von wss. KOH bei Zimmertemperatur wird es nicht zers., beim Erhitzen mit verd. HCl entsteht eine Verb., F. 135°, die noch nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Den Schluß der Abhandlung bilden schon an anderer Stelle (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1242; C. 1907. II. 1403) veröffentlichte Bemerkungen zu einer Publikation DIMROTS. (Amer. Chem. Journ. 39. 105–24. Jan. 1908. [Juli 1907.] Toronto, Canada. MC MASTER Univ.) ALEXANDER.

Adolph W. Miller, *Die Destillation von Corianderöl*. Vf. unterwarf einen Posten Mogador-Corianderfrüchte, die zum Teil von Milben befallen waren, zum Teil sich in gutem Zustande befanden, nachdem sie gequetscht worden waren, der Dest. bei einer Temperatur von 150° F. u. einem Vakuum von 20 Zoll. Die Ausbeute betrug 0,18%; das Öl hatte D_{25}^{20} . 0,883 und war bei 25° ll. in 3 Vol. 70%ig. A. — Als Verfälschungsmittel für Corianderöl dienen nach Vf. Linalool, Cedernholz-u. Süß-Pomeranzenschalenöl. (Amer. Journ. Pharm. 80. 15–16. Januar.) HELLE.

Julius Schmidlin, *Darstellung von Triphenylmethyl*. Unter Beifügung einer Skizze des verwendeten App. gibt Vf. eine eingehende Beschreibung der Darst. von *Triphenylmethyl*, $C_{18}H_{15}$. Die Methode, welche in 2–3 Stdn. bequem ausführbar ist, beruht auf der Umsetzung der Magnesiumverb. des Triphenylchlormethans mit überschüssigem Triphenylchlormethan in Ä. bei Ggw. von Jod in einer H-Atmosphäre: $(C_6H_5)_3C \cdot MgCl + Cl \cdot C(C_6H_5)_3 = 2(C_6H_5)_3C + MgCl_2$. — Die Ausbeute aus 20 g Triphenylchlormethan beträgt 5–10 g. Die im H-Strome getrockneten Krystalle sind gegen Luft nicht allzusehr empfindlich. Frisch bereitet ist die Verb. nahezu farblos und nimmt erst nach längerem Aufbewahren gelbe Färbung an; ll. in Bzl.; die tiefgelbe Lsg. entfärbt sich an der Luft unter Abscheidung von unl., krystallinischem Peroxyd. Durch anhaltendes Überleiten von w. H gibt diese Ätherverb. des Triphenylmethyls den gesamten Äther ab, und es hinterbleibt Triphenylmethyl. — In dem verwendeten App. läßt sich ebenso die β -Mg-Verb. des Triphenylchlormethans isolieren. Sorgt man, unter Verwendung von viel Jod, dafür, daß nur Mg-Verb. entsteht, so findet eine teilweise Umlagerung der α -Verb. statt. Die β -Verb. bildet farblose Prismen aus Bzl., die sich in Bzl. wieder mit gelber Farbe lösen (vielleicht Verunreinigung); verkohlt beim Erhitzen; ist gegen O reaktionsfähiger als Triphenylmethyl; geht an der Luft unter Erwärkung fast momentan in Magnesiumoxychlorid und Triphenylmethylperoxyd über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 423–25. 8/2. [14/1.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechn.) JOST.

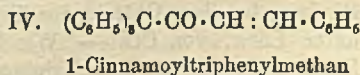
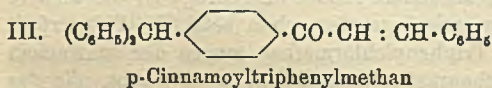
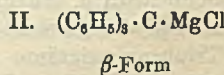
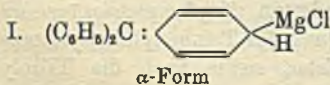
Julius Schmidlin, *Zur Frage nach der Strukturformel des Triphenylmethyls*. Bedingung bei der Darst. der α -Magnesiumverb. des Triphenylchlormethans ist die Verwendung eines mäßigen Magnesiumüberschusses, sowie ein mäßiger Jodzusat. Trotzdem erhält man selbst dann noch zur Hälfte Triphenylmethyl, zur Hälfte α -Mg-Verb. Aus diesem Grunde ergeben sich beim Einleiten von CO_2 schlechte

Ausbeuten von Triphenylessigsäure; besonders, wenn die äth. Lsg. in ganz gelindem Sd. gehalten wird, sinkt die Ausbeute bisweilen auf Null. Dieser Rückgang der Triphenylessigsäureausbeute ist bedingt durch die B. von Triphenylmethyl, und die α -Mg-Verb. erscheint demnach ebenfalls befähigt, mit CO_2 Triphenylessigsäure zu geben. Die Verss. TSCHITSCHIBABINS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3969; C. 1907. II. 1844) sind unter Bedingungen angestellt, bei denen die Mg-Verb. so rasch entsteht, daß die B. von Triphenylmethyl fast ganz unterbleibt; auch verläuft die Rk. so heftig, daß eine teilweise Umlagerung der α -Verb. stattfindet. Hat sich daher Triphenylmethyl gebildet, so ist dies ein Zeichen, daß die Rk. mit zulässiger Geschwindigkeit verlaufen ist, und eine Umlagerung der α -Verb. vermieden wurde. Nicht aber ist daraus zu schließen, wie TSCHITSCHIBABIN es tut, daß das Triphenylmethyl selber sich an der B. des p-Benzoyltriphenylmethans beteiligt.

Drei einfache Verss. zeigen, daß nur die α -Mg-Verb. mit Benzaldehyd unter B. von p-Benzoyltriphenylmethan reagiert. 1. Leitet man die Rk. so, daß die Lsg. nur Triphenylmethyl u. überschüssiges Triphenylchlormethan, aber keine Mg-Verb. enthält, so entsteht mit Benzaldehyd kein p-Benzoyltriphenylmethan. — 2. Festes Triphenylmethyl, in Bzl. gel., reagiert nicht mit Benzaldehyd. — 3. Wird die Rk. so geleitet, daß neben der α -Mg-Verb. größere Mengen Triphenylmethyl entstehen, so ist alles Triphenylmethyl in Lsg., die Mg-Verb. fast ausschließlich in dem entstandenen Nd. enthalten, so daß man beide durch Filtration trennen kann. Das Filtrat reagiert nicht, der Rückstand dagegen lebhaft mit Benzaldehyd unter B. von p-Benzoyltriphenylmethan. — Zimtaldehyd wirkt wie Benzaldehyd; durch andere Reagenzien dagegen, z. B. Benzylchlorid, Benzoylchlorid u. Benzoesäureester, erleidet die labile α -Verb. eine Umlagerung, so daß beide Mg-Verbb. dann nur im Sinne der beständigen β -Form reagieren. — Die Existenz der beiden Isomeren darf als bewiesen gelten; daraus ergibt sich auch die Möglichkeit chinoider Formeln. Chinoide und nichtchinoide Auffassung des Triphenylmethyls sind gleichberechtigt. Sicher bewiesen kann die eine oder andere erst werden durch zahlreiche neue, experimentelle Anhaltspunkte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 426—30. 8/2. [14/1.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechn.)

JOST.

Julius Schmidlin und Herbert H. Hodgson, *Isomere organische Magnesiumverbindungen*. Die beiden isomeren Mg-Verbb. des Triphenylchlormethans (I. u. II.) unterscheiden sich deutlich durch ihr Verhalten gegen Benzaldehyd, indem Derivate entstehen, deren eines die Benzoylgruppe in p-Stellung trägt, während die andere den Benzoylrest am Methan-C gebunden enthält. Analog wirkt Zimtaldehyd auf die Mg-Verbb. unter B. zweier isomerer Cinnamoylderivate (III. und IV.). — Die beiden aus der α -Mg-Verb. erhaltenen Derivate, das p-Benzoyl- u. das p-Cinnamoyltriphenylmethan, färben konz. H_2SO_4 gelb, während die aus der β -Mg-Verb. erhaltenen Isomeren farblos bleiben. — Gegen Aceton, Acetaldehyd und Acetylchlorid verhalten sich die Verbb. passiv; nur treten bei der β -Verb. ganz geringe



Mengen Triphenylmethyl auf. — Gleichfalls ohne Wrkg. ist m-Nitrobenzaldehyd auf die β -Verb.; aus der α -Verb. erhält man statt des Triphenylmethans Tri-

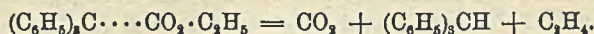
phenylcarbinol. — β - wie α -Mg-Verb. liefern bei *Einw. von Benzoesäuremethylester* β -Benzpinakolin, auch wenn man, zur Verhinderung des Umlagerens der α -Verb., verdünnt.

p-Cinnamoyltriphenylmethan, $C_{30}H_{22}O$ (III.), durch Erwärmen der α -Mg-Verb. mit Zimtaldehyd in Bzl. und Zers. mit verd. HCl; Krystalle aus A.; F. 149—151° (korr.); ll. in Bzl., Chlf., Ä.; schwerer l. in A.; swl. in PAe. u. Lg. Wie man bei der *Einw. von Benzaldehyd* nicht den Alkohol, sondern das zugehörige Keton erhält, so läßt sich auch hier nicht der Alkohol (C_6H_5)₂CH·C₆H₄·CH(OH)·CH : CH·C₆H₅ isolieren, sondern es entsteht durch Oxydation an der Luft das betreffende Keton. — Lagert man durch 3-stdg. Sd. in Bzl. die α -Mg-Verb. um und fügt dann Zimtaldehyd hinzu, so erfolgt heftiges Aufsieden; nach weiterem, 1-stdg. Erhitzen zers. man mit verd. HCl. Wird der nach dem Abdunsten des Bzl. hinterbleibende Sirup mit PAe. ausgezogen, so scheiden sich große, halbkugelige Krystallaggregate vom F. 148° ab. Der nach dem Extrahieren mit PAe. krystallinisch erstarrte Rückstand schmilzt, aus A. umkrystallisiert, gleichfalls bei 148°. Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Bzl. gereinigte *1-Cinnamoyltriphenylmethan* (IV.) schm. bei 159—160° (korr.); ll. in Bzl., Chlf., Ä.; schwerer l. in A.; swl. in PAe. — Das Gemisch der beiden Cinnamoylverb. schm. bei 113—120°. — Da sich die Ggw. einer doppelten Bindung mittels Br oder J nicht für beide Isomeren mit Sicherheit nachweisen ließ, so stützt sich die Annahme für deren Konstitution auf die analoge Rk. mit Benzaldehyd. Eine Addition der Mg-Verb. an die Doppelbindung erscheint hier unwahrscheinlich.

Beim Zusatz von Benzylchlorid zur α -Mg-Verb. tritt erst nach einiger Zeit schwache Rk. ein, und es lassen sich dann geringe Mengen von *as. Tetraphenyläthan* isolieren. — Fügt man zur β -Mg-Verb. Benzylchlorid, so erfolgt sofort stürmisches Aufsieden; man erhitzt noch 1 Stde., zers. mit verd. HCl u. erhält neben Triphenylmethan und wenig Triphenylmethylperoxyd *as. Tetraphenyläthan*, $C_{30}H_{22}$; Krystalle aus A.; F. 140—142° (korr.). Die Substanz ist identisch mit dem von HENRIOT u. ST. PIERRE durch *Einw. von Benzylchlorid* auf die K-Verb. des Triphenylmethans erhaltenen KW-stoff. — Aus Toluol, CCl_4 und $AlCl_3$ in CS_2 erhält man *Tritolychlormethan*, Krystalle (noch durch geringe Mengen Al-Verb. verunreinigt); F. 184—185° (korr.), unter Aufschäumen u. Abspaltung von HCl. Erhitzt man 1 Stde. lang auf 180°, dann auf 250°, bis die HCl Entw. aufhört, löst in Bzl. und fällt mit Lg., so gewinnt man ein fast farbloses, lockeres Pulver, F. zwischen 225 u. 235°; zers. sich beim Erhitzen unter Verkohlung; nicht flüchtig. Der KW-stoff stellt vielleicht *Ditolylentolylmethan*, $C_{31}H_{20}$, dar. — *Mg-Verb. des Tritolychlormethans*, gelbes, unschmelzbares Pulver, das an der Luft farblos wird; liefert mit CO_2 keine Tritolylessigsäure; ließ sich nicht umlagern. Benzaldehyd scheint stets dasselbe Prod., einen amorphen *KW-stoff* $C_{30}H_{20}$, zu liefern. Derselbe schmilzt, durch Fällen aus Ä. mit A. gereinigt, bei 195—200°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 430—37. 8/2. [14/1.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechn.) JOST.

Julius Schmidlin u. Herbert H. Hodgson, *Triphenylelessigsäure und Tritolylessigsäure*. Infolge der geschwächten Bindung des Triphenylmethylesters (WERNER) spalten die Triphenylelessigsäure u. ihre Ester, sowie auch die Tritolylessigsäure beim Erhitzen auf 260° leicht CO_2 ab; besonders scharf ausgeprägt ist die lockere Bindung bei dem Chlorid der Triphenylelessigsäure, das schon beim F. (120°) zerfällt unter Entw. von CO . — Wie beim Triphenylchlormethan wegen der schwachen Bindung des Cl mit dem Triphenylmethanrest noch Affinität übrig bleibt, die das Cl-Atom befähigt, Additionsverb. einzugehen, so zeigt sich im Chlorid der Triphenylelessigsäure, daß die sehr locker gebundene Carbonylgruppe die ihr verbliebene Restaffinität zu einer sehr festen Bindung des Cl-Atoms verwendet. — Einen ana-

logen Fall bietet das Chlorid der symm. Trinitrobenzoesäure, welches äußerst beständig ist, während der Eintritt von drei Nitrogruppen in das Mol. des Chlorbenzols eine große Beweglichkeit des Cl-Atoms bewirkt. Auch die Veresterung des Triphenylacetylchlorids verläuft ähnlich, wie es von V. MEYER am Chlorid der Trinitrobenzoesäure beobachtet wurde. Werden die Ester längere Zeit auf den Kp. erhitzt, so zerfallen sie:



Ester u. Amid zeigen die gleichen auffallenden Stabilitätsverhältnisse wie das Säurechlorid; Amino- u. Methoxygruppe sind sehr fest gebunden.

Die *Triphenylelessigsäure* ist eine sehr schwache S., deren Salze leicht hydrolytisch gespalten werden, so daß es eines großen Überschusses von Alkali bedarf um relativ wenig S. in Lsg. zu halten. Das Na-Salz, durch Erwärmen von S. mit 10%ig. NaOH hergestellt, läßt sich aus wenig h. W. umkrystallisieren; die Lsg. reagiert stark alkalisch; aus derselben wird das wl. Salz durch NaOH gefällt; beim Verd. erhält man einen Nd. von Triphenylelessigsäure. — *Triphenylacetylchlorid*, $(C_6H_5)_3C \cdot COCl$, wird dargestellt durch Kochen von fein pulverisierter, gut getrockneter Triphenylelessigsäure mit Acetylchlorid u. PCl_5 . Farblose, große Prismen aus nicht zu konz. Lsg. in h. Bzl.; Nadeln aus konz. Bzl.-Lsg.; F. 128° unter Entw. von CO; ll. in Bzl. u. Acetylchlorid; zl. in A. u. Ä.; unl. in PAe. u. Lg.; wl. in konz. H_2SO_4 mit citronengelber Farbe. Die Lsg. von Triphenylelessigsäure in H_2SO_4 ist ebenso gefärbt; beim Erwärmen dieser Lsg. spaltet die S. CO ab; es bildet sich wahrscheinlich ein gemischtes Anhydrid der H_2SO_4 u. der Triphenylelessigsäure, das sich dann analog dem Säurechlorid zers. Erhitzt man letzteres auf 120° u. steigert zur Vervollständigung der CO-Abspaltung auf 150°, so besteht der Rückstand aus einem Gemisch von Triphenylchlormethan und Säurechlorid; die Trennung beider kann man erst bewerkstelligen, wenn ersteres durch Einw. feuchter Luft in Triphenylcarbinol verwandelt wurde. — Das Triphenylelessigsäurechlorid ist indifferent an feuchter Luft und bleibt geruchlos, während Triphenyl- u. Tritolychlormethan in Carbinole umgewandelt werden; man kann es bei kurzem Erhitzen aus A. umkrystallisieren; bei 2-stdg. Behandeln mit h. 10%iger KOH wird es nur zum Teil verändert.

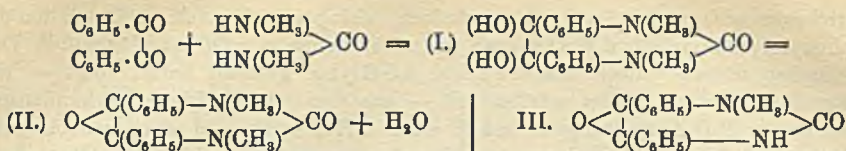
Die Ester der Triphenylelessigsäure sind sehr schwer verseifbar; bei kurzem Erhitzen mit verd. alkohol. KOH liefert der Äthylester gar keine Triphenylelessigsäure; selbst bei 5-std. Erhitzen mit konz. wss. KOH ist die Verseifung noch nicht vollständig. — *Methylester der Triphenylelessigsäure*, $(C_6H_5)_3C \cdot COOCH_3$, durch 8-stündig. Kochen der Lsg. des Säurechlorids in Methylalkohol; dünne, lange Blättchen; F. (aus Bzl. umkrystallisiert) 186° (korr.); zwl. in Methylalkohol; etwas leichter l. in Bzl. Der Ester ist bei raschem Destillieren fast unzers. flüchtig; erst bei längerem Erhitzen auf den Kp. tritt CO_2 -Abspaltung ein. — *Äthylester*, $(C_6H_5)_3C \cdot COOC_2H_5$; Darst. analog dem Methylester; Nadelchen und 6-seitige Blättchen. Beide Modifikationen schm. bei 120–121° (korr.); in A. u. Bzl. leichter l. als der Methylester. Läßt sich fast ohne Zers. destillieren; erhitzt man jedoch 20 Min. lang auf den Kp., so findet Abspaltung von CO_2 u. Äthylen statt, u. man erhält nach erfolgter Dest. Triphenylmethan. — In gleicher Weise gewinnt man den *Isoamylester der Triphenylelessigsäure*, $(C_6H_5)_3C \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$; feine verfilzte Nadeln; F. (aus Bzl. umkrystallisiert) 78,5–79,5° (korr.); ist leichter l. in Bzl., A. und Ä. als der Äthylester. — Durch 4-stdg. Erhitzen von Triphenylacetylchlorid mit Phenol im Wasserbade entsteht der *Phenylester der Triphenylelessigsäure*, $(C_6H_5)_3C \cdot COO \cdot C_6H_5$; kleine harte Krystalle aus Bzl.; F. 124,5–125° (korr.). Auch hier gelangt man nicht durch glatte CO_2 -Abspaltung zum Tetraphenylmethan; der Ester zers. sich vollständig beim Destillieren, indem die Hauptmenge verkohlt. — *Triphenylacet-*

amid, $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH_2$, entstanden durch 1-stdg. Einleiten von trockenem NH_3 -Gas in die erwärmte Bzl.-Lsg. von Triphenylacetylchlorid, krystallisiert aus Toluol; F. 246—247° (korr.) unter schwacher Gasentw.; swl. in A. u. Ä.; zwl. in Bzl. und Toluol. Die Substanz ist identisch mit dem von E. u. O. FISCHER aus Triphenylacetonitril durch Kochen mit alkoh. KOH erhaltenen Prod. Für diesen schwer von anhaftendem Nitril zu befreienden Körper war 210° als F. angegeben. — Bei 3-std. Erhitzen mit Anilin liefert das Chlorid *Triphenylacetanilid*, $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; farblose, glänzende Krystalle aus Eg.; F. 173,5—174;5° (korr.); unl. in W., A., Ä. u. k. Bzl.; wl. in h. Bzl.; leichter l. in b. Eg. — Durch Einw. von CO_2 auf die Magnesiumverbindung des *p*-Tritolychlormethans erhält man unter bestimmten Bedingungen die *p*-Tritolylessigsäure, $(CH_2 \cdot C_6H_4)_3C \cdot COOH$; farblose, zu Aggregaten verwachsene Prismen aus Eg.; F. 226—228° (korr.); erst beim Erhitzen über 250° beginnt sichtbare Abspaltung von CO_2 . Die Tritolylessigsäure ist der Triphenyllessigsäure ganz analog; sie ist wl. in A., PAe. u. Lg.; leichter l. in Bzl. u. Chlf.; zl. in h. Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 438—47. 8/2. [7/1.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polyt.) JOST.

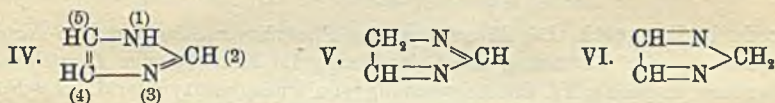
Julius Schmidlin u. Robert von Escher, *Hexahydrotriphenylcarbinol*. HELL u. SCHAAL beschreiben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4162; C. 1907. II. 1843) das (nicht analysierte) Diphenylcyclohexylcarbinol als Öl; mit Rücksicht hierauf teilen Vff. ihre eigenen Versuchsergebnisse mit. — Die erforderliche *Hexahydrobenzoesäure* wird bereitet nach ZELINSKY aus Cyclohexylmagnesiumbromid u. CO_2 . — Man gewinnt das *Hexahydrotriphenylcarbinol*, $C_6H_{11} \cdot C(OH)(C_6H_5)_3$, durch 3-std. Erwärmen von Phenylmagnesiumjodid u. Hexahydrobenzoesäureäthylester in Ä. u. Zers. mit verd. HCl. Das nach dem Verdampfen des Ä. auch von HELL und SCHAAL erhaltene, nicht krystallisierbare Öl ist ein Gemisch von Hexahydrotriphenylcarbinol mit Biphenyl, welches den gleichen F. besitzt. Zur Trennung bläst man 3 Stdn. lang Wasserdampf hindurch, wodurch das Biphenyl abgetrieben wird. Das zurückbleibende Carbinol bildet farblose, spießige Krystalle aus PAe., F. 71—72° (korr.); sl. in Bzl., Ä. Chlf.; zll. in PAe., Lg., A. Das Hexahydrotriphenylcarbinol unterscheidet sich vom Triphenylcarbinol durch den viel niedrigeren F. und dementsprechend größere Löslichkeit; es gleicht aber darin dem Triphenylcarbinol, daß es sich in konz. H_2SO_4 ebenfalls mit gelber Farbe löst, also, nach der Bezeichnungsweise von BAEYER, Halochromie zeigt.

p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)C_6H_{11}$, entsteht, wenn man Bromcyclohexan in Ä. mit Mg u. etwas Jod in Rk. bringt, *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in Ä. hinzufügt und mit verd. HCl zers. Die Substanz bildet kleine, farblose Krystalle aus PAe., F. 86—87° (korr.); sl. in Bzl., Ä., Chlf.; zll. in w. PAe. u. A. — Mit dem MICHLEBSchen Keton reagiert das Cyclohexylmagnesiumbromid sowohl in der Kälte, wie auch beim Erwärmen unter B. eines tiefblau gefärbten Additionsprod., aus dem man nach dem Zers. mit Säure das unveränderte Keton zurückerhält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 447—50. 8/2. [7/1.] Zürich. Lab. d. Schweiz. Polyt. u. Privatlab. v. Dr. PEITZSCH.) JOST.

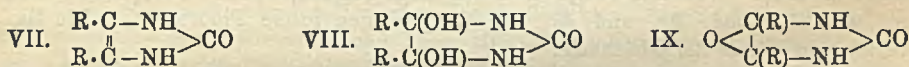
Heinrich Biltz, *Über die Einwirkung der Methylharnstoffe auf Benzil*. Die B. der *Acetylendiureine* (S. 373) aus *o*-Diketonen und 2 Mol. Harnstoff, Monoalkyl- oder Dialkylharnstoff ist keine allgemeine Rk., vielmehr liefert z. B. das Benzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit nur 1 Mol. Monomethylharnstoff unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O ein Glyoxalinderivat von neuem Typus, dessen Konstitution durch die analog verlaufende Kondensation von Benzil mit *symm.* Dimethylharnstoff aufgeklärt wurde. Hierbei entsteht zunächst ein Glykol, das sich alsbald zu einem Alkylenoxyd anhydriert:



Das gleiche Glykol ergab sich, als das *N,N*-Dimethyldiphenylglyoxalon (S. 372) in wss. Aceton mit KMnO_4 oxydiert wurde; die Umwandlung in das Alkylenoxyd gelang durch Kochen mit Acetanhydrid oder Erhitzen auf 180° . — Dem Prod. aus Benzil und Monomethylharnstoff muß demnach Formel III. zukommen. — Bezüglich der *Nomenklatur* macht Vf. in Gemeinschaft mit P. JAKOBSON folgende Vorschläge: Die Muttersubstanz der ganzen Reihe wird als *Glyoxalin* bezeichnet, da der Name *Imidazol* nur auf den Typus IV., nicht aber auch auf die durch Verschiebung der



Doppelbindungen konstruierbaren Nebenformen V. und VI. paßt; als *Glyoxalone* oder rationell *2-Oxo-2,3-dihydroglyoxaline* sind dann die Verbb. VII., als *4,5-Dioxy-4,5-dihydroglyoxalone* oder *2-Oxo-4,5-dioxy-2,3,4,5-tetrahydroglyoxaline* die Verbb. VIII., u. als *2-Oxo-4,5-endoxy-2,3,4,5-tetrahydroglyoxaline* oder *Glyoxalon-4,5-oxide* die Verbb. IX. zu benennen.

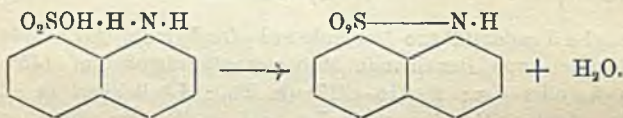


4,5-Diphenyl-4,5-endoxy-2-oxo-1-methyltetrahydroglyoxalin (III.) bildete sich recht glatt beim Erhitzen von Benzil mit Monomethylharnstoff auf 145° ; rhombische Blättchen aus A. oder Eg.; F. $216-217^\circ$ (k. Th.); Löslichkeit in sd. A. ca. 1,7; auch in sd. Eg., Aceton, Bzl. l.; wl. in Lg., unl. in W., Ä.; wird von Zink in sd. Eg. oder Na + A. nicht reduziert u. bleibt auch beim Erhitzen mit HJ auf 150° im wesentlichen unverändert; Oxydationsmittel greifen ebenfalls nur wenig an; ein Oxim oder Phenylhydrazon war nicht zu erhalten. Dagegen entstand beim 2-stdg. Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat ein *Monoacetylderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$; kleine Rhomben aus A. oder Eg.; F. 172° ; ll. in Ä., A., Eg., Bzl., Chlf., wl. in Lg.; wird von sd., alkoh. Kalium leicht unter Rückbildung des Oxyds verseift. — Gemische von Benzil und symm. Dimethylharnstoff entwickeln von 130° ab Wasserdampf u. sind bei 205° vollständig in *4,5-Diphenyl-4,5-endoxy-2-oxo-1,3-dimethyltetrahydroglyoxalin* (II.) verwandelt. Tafeln aus A.; F. $197-198^\circ$; Löslichkeit in A. etwa 5; gut l. in Eg., Bzl., Essigester; kaum l. in Ä., Lg. — Die Oxydation des *N,N*-Dimethyldiphenylglyoxalons wurde in eisgekühltem, wss. Aceton unter stetem Durchrühren durch langsames Eintragen von KMnO_4 bewirkt u. gab, neben in A. leichter l. *Dibenzoyldimethylharnstoff* u. wenig unverändertem Ausgangsmaterial, das *4,5-Diphenyl-4,5-dioxy-1,3-dimethyl-2-oxotetrahydroglyoxalin* (I.); flache, rechteckige, langgestreckte Täfelchen aus A.; F. 205° ; sl. in Eg.; Löslichkeit in h. A. etwa 1,9; swl. in k. A., Ä., Lg.; geht fast quantitativ in das Glyoxalon II. über, wenn man es mit Acetanhydrid etwa 1 Stde. kocht oder für sich auf 180° erhitzt (hierbei erhält man gleichzeitig etwas Benzil). — *Unsymm. Dimethylharnstoff* wirkt auf Benzil analog wie auf Benzoin ein: unter Abspaltung der Methylgruppen treten die gleichen Prodd. auf wie bei Anwendung von gewöhnlichem Harnstoff; beim Auskochen des Rückstandes ging etwas *Benzilam* in Lsg., und das Ungelöste erwies sich als *Diphenylacetylendiurein*. — Verss., aus Benzil u. Harnstoff ein dem oben be-

schriebenen entsprechendes Oxyd zu erhalten, schlugen fehl; auch die Oxydation des Diphenylglyoxalons mit KMnO_4 ergab im wesentlichen nur *Dibenzoylharnstoff*. Daß sich neben diesem jedoch das erwartete 4,5-Glykol gebildet hatte, folgt — wie später ausführlicher gezeigt werden soll — aus dem gleichzeitigen Vorhandensein eines durch H_2O -Abspaltung zwischen einer OH-Gruppe und dem benachbarten Imidwasserstoffatom entstandenen, zu einer isomeren Reihe gehörenden Glyoxalons. — Der abnorme Verlauf dieser Dehydratation dürfte eine stereochemische Ursache haben: Ist auch nur eines der beiden H-Atome in den Imidresten durch Methyl ersetzt, so nähern sich die beiden OH-Gruppen der Glykole so weit, daß die Wasserabspaltung nunmehr hier erfolgt. — Über den analogen *sterischen Einfluß der Methylgruppen* auf die Acetylierung und Nitrierung der Acetylendiureine vgl. S. 372. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 167—73. 8/2. 1908. [19/12. 1907.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Frederic Dannert, *Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 1,8-Naphthylaminsulfosäure*. Zur Verhütung der Sulfurierung im Kern bei der Herstellung von *Naphthsultam* empfiehlt Vf. die Anwendung von Phosphoroxychlorid. *1,8-Naphthsultam*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$. 261 g 1,8-naphthylaminsulfosaures K werden mit der 3-fachen Menge POCl_3 bei 130° im Ölbad am Rückflußkühler 3 Stunden erhitzt. In die abgekühlte Flasche werden Eisstückchen gebracht, das Reaktionsprod. abfiltriert und gut mit W. ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren des feuchten Prod. aus W. oder der getrockneten Verb. aus Bzl. unter Zusatz von Tierkohle wird reine Verb. erhalten. Ausbeute 60%. 2—3 cm lange Nadeln, F. 177 — 178° , l. in h. W., Ä., w. Bzl., Chlf., Eg. und A. Die Lsgg. zeigen grüne Fluorescenz. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung:

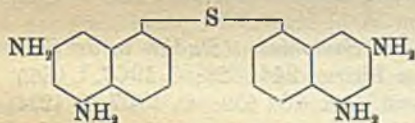


Durch Kalischmelze entsteht bei niedriger Temperatur *1,8-Aminonaphthol*, bei höherer Temperatur *1,8-Dihydroxynaphthalin*. — *1,8-Naphthsultam*, $\text{Na} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NSNa}$. Prächtige, gelbe Krystalle. Durch Versetzen der alkoh. Naphthsultamlsg. mit verd. NaOH -Lauge. Mit alkal. Erden bildet Naphthsultam swl. Ndd., die durch verd. HCl zers. werden. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gibt mit Naphthsultam in essigsaurer Lsg. dunkelblauen Nd., FeCl_3 mit alkoh. Sultamlsg. dunkelblauen Nd. Durch Erwärmen von 4,1 g Naphthsultam in HCl -saurem A. mit 2,35 g Amylnitrit entsteht roter, kristallinischer Körper. Beim Kuppeln des Na-Salzes des Naphthsultams mit Diazoverbb. entstehen Farbstoffe. — *o-Methylnaphthsultam*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$. 2 g Naphthsultam werden mit 4 g Methyljodid und 0,4 g Na im Einschlußrohr bei 100° 4 Stunden erhitzt. Aus Methylalkohol Lamellen, F. 125° . Die alkoholische Lsg. zeigt grüne Fluorescenz. — *Äthylnaphthsultam*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$. Darat. analog der Methylverb. F. 85° . — *1-Methylnaphthylamin-8-sulfosäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$. Durch Verseifung von *Methylnaphthsultam* mit KOH . — *Dibromnaphthsultam*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NS} \cdot \text{Br}_2$. Durch Einw. von Br auf Naphthsultam in essigsaurer Lsg. Weiße Verb. aus Chlf., F. 239° . — *Mononitronaphthsultam*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Durch Einw. von verd. HNO_3 auf Naphthsultam. Aus Eg. + Aceton gelbe Krystalle, F. 253° . — *2,4-Dinitronaphthsultam*, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$. Durch Einw. von überschüssiger HNO_3 auf Naphthsultam. Aus A. prächtige, sechseckige Prismen, F. 259° . — *2,4-Diaminonaphthsultam*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{HCl}$. Durch Erhitzen von Zinnchlorid, konz. HCl mit Dinitronaphthsultam. Gelbe, feine Nadeln aus A. Die freie Base ist zersetzlich. Die Salze sind wohlkrystallisiert, l. in W., swl. in verd. HCl . Fe_2Cl_6 gibt weinrote Färbung. Beim Kochen der HCl -

Diaminlg. trübt sich die Fl. und scheidet in der Kälte prachtvolle schwarze, in W. unl. Krystalle aus. — $C_{10}H_9O_2N_3S \cdot HCl$. Tiefgelbe Krystalle aus W. Durch Lösen des Diaminhydrochlorids in wenig W. — *2,4-Diacetyldiaminonaphthsultam*. Grüngelber Körper. Kleine Nadeln aus Nitrobenzol, F. 290°. — *Isonaphthsultam*, $C_{10}H_7O_2NS$. Durch Erhitzen von Naphthsultam mit siedendem Essigsäureanhydrid ($\frac{3}{4}$ Stdn.) am Steigrohr. Rhombische Krystalle aus A., F. 188°, l. in Chlf., Essigsäure und Bzl. — *Isonaphthsultam-Na*. Durch Kochen mit 50%ig. NaOH-Lauge. Gelbe Verb. $C_{10}H_6O_2NSCl$. Durch Einw. von gasförmiger HCl auf eine Lsg. von Isonaphthsultam in trockenem CH_3OH . Krystalle aus A., F. 200—201°. Eine Cl-Verb. vom gleichen F. wird erhalten durch Einw. von Cl auf eine eiskalte Isonaphthsultamlsg. (30 Minuten). Phosphorpentachlorid reagiert mit Isonaphthsultam bei 188° unter B. krystallisierender Verb. — *Monobromisonaphthsultam*, $C_{10}H_6O_2NSBr$. Durch Zusatz von Br zu einer Chloroformlg. von Isonaphthsultam. Weiße Krystalle aus Essigsäure, F. 162°. — *Mononitroisonaphthsultam*, $C_{10}H_6O_4N_2S$. Durch Einw. von HNO_3 (D. 1,4) auf Isonaphthsultam. Gelbe Krystalle aus Essigsäure, F. 212°. — *2,4-Dinitroisonaphthsultam*, $C_{10}H_6O_6N_2S$. Durch Einw. von rauchender HNO_3 auf Isonaphthsultam. Gelbe Krystalle aus Aceton, F. 256°.

2,4-Dinitronaphthalin-8-sulfosäure, $C_{10}H_6O_7N_2S$. Durch Erhitzen von Isonaphthsultam mit überschüssiger rauchender HNO_3 . Beim Neutralisieren der abgekühlten Lsg. mit konz. KOH-Lsg. scheiden sich die Krystalle ab, l. in W. Bei 300° explodiert die Verb. Aus h. W. umkrystallisiert bis 2 cm lange Nadeln. Dieselbe Sulfosäure wird erhalten durch Behandeln des normalen Naphthsultams und der Naphthsultam-2,4-disulfosäure mit heißer rauchender HNO_3 .

2,4-Diaminonaphthalin-8-sulfosäure. Durch Reduktion der 2,4-Dinitronaphthalin-8-sulfosäure mit Zinnchlorür und konz. HCl. Beim Kochen des Hydrochlorids der 2,4-Diaminonaphthalin-8-sulfosäure mit W. werden nach dem Abkühlen schöne schwarze Nadeln erhalten, ohne F. Durch Oxydation mit PbO_2 entsteht ein Farbstoff, der Wolle in saurer Lsg. violett färbt. Durch energische Reduktion mit Zinnchlorür und sd. HCl entsteht aus der 2,4-

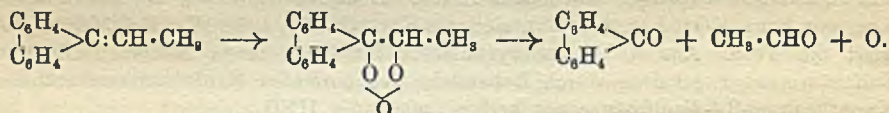


Dinitronaphthalin-8-sulfosäure unter Freiwerden von H_2S ein von der oben beschriebenen Diaminverb. verschiedener Körper. Vf. nimmt an, daß die Sulfosäuregruppe zu einem Mercaptan reduziert ist, und unter Ausscheidung von H_2S ein Körper der nebenstehenden Zus. entsteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1319—28. Sept. [2/7.] 1907. Germantown, Philadelphia.) BRAHM.

Daufresne, Untersuchungen in der Fluorenenreihe; spontane Bildung eines Ozonids. Der Plan der vorliegenden Arbeit war, an das Diphenylenäthylen u. seine Homologen JOH anzulagern und die entstehenden Jodhydrine der TIFFENEAVSchen Umlagerung zu unterwerfen, um auf diese Weise zu Phenanthronen zu gelangen. Die Ausführung des Planes scheiterte jedoch an der Schwierigkeit, genügende Mengen von Diphenylenäthylen zu erhalten, und an der geringen Beständigkeit des Diphenylenpropylenjodhydrins. Im Laufe der Arbeit machte Vf. die Beobachtung, daß das Diphenylenpropylen leicht eine Autooxydation unter B. eines festen Ozonids erleidet, u. daß bei der Einw. von HCl auf das Diphenylenmethylcarbinol an Stelle des erwarteten Chlorids ein mit dem genannten Alkohol isomerer Körper entsteht. — *Methylfluorenol (Diphenylenmethylcarbinol)*, $C_{14}H_{14}O$, aus CH_3MgJ u. Fluorenol in Ggw. von Ä., Krystalle aus sd. Bzl., F. 173°. Erhitzt man den Körper eine gewisse Zeit auf eine unter dem F. liegende Temperatur, so verwandelt er sich in eine weiße, in den organischen Lösungsmitteln unl. Substanz, die unscharf u. unter

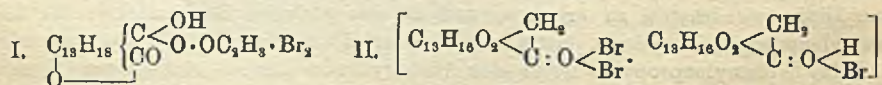
Zers. bei 330° schm. und wahrscheinlich den korrespondierenden Äther (C₁₄H₁₁)₂O vorstellt. Das Methylfluorenol läßt sich daher selbst im Vakuum nicht destillieren und liefert bei der Einw. wasserentziehender Mittel stets den erwähnten amorphen Körper. Leitet man in eine stark abgekühlte, äth. Lsg. von Methylfluorenol HCl-Gas bis zur Sättigung ein, so erhält man einen aus Ä. in großen Prismen vom F. 85–86° krystallisierenden Körper, welcher mit dem Methylfluorenol isomer ist, aber weder durch Erhitzen auf seinen F., noch durch Auflösen in Eg. zers. wird. Dieser Körper enthält keine Alkohol-, Phenol-, Keton- oder Aldehydgruppe.

Äthylfluorenol (*Diphenylenäthylcarbinol*), aus C₆H₅MgBr und Fluorenol in Ggw. von Ä., rote Krystalle aus PAe., F. 101°. Beim Sättigen der äth. Lsg. des Äthylfluorenols mit HCl-Gas oder bei Versetzen der Eg.-Lsg. dieses Carbinols mit rauchender HCl erhält man den korrespondierenden Äthyl-KW-stoff, das *Diphenylenpropylen*, Krystalle aus absol. A., F. 104°; *Dibromid*, F. 94°. Dieses Diphenylenpropylen oxydiert sich an der Luft rasch unter Entw. von Aldehyd und intermediärer B. eines festen *Ozonids*. Behandelt man die gelb u. pastenförmig gewordene M. mit A., so hinterbleibt ein weißer, amorpher, unl. Körper, welcher bei 160° explodiert u. alle Eigenschaften eines Ozonids zeigt. Der Mechanismus der spontanen Oxydation des Diphenylenpropylens dürfte folgender sein:



Das durch Einw. von rauchender HCl erhaltene Diphenylenpropylen oxydiert sich wesentlich langsamer, als das durch Einw. von HCl-Gas gewonnene Prod. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1233–38. 20/12. 1907.) DÜSTERBEHN.

E. Wedekind, *Über die Bromierung des Santonins. (Studien in der Santoninreihe.* 10. Mitteilung; Forts. von Arch. der Pharm. 244. 623; C. 1907. I. 636.) Die Abhandlung von KLEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 939; C. 1907. I. 1234) hat Vf. veranlaßt, die *Bromierung des Santonins* von neuem zu studieren u. hierdurch die vorhandenen Widersprüche aufzuklären, sowie die zum Teil unvollständigen Angaben KLEINS zu ergänzen, bezw. zu berichtigen. Hierbei zeigte es sich, daß das „*Santoninacetatdibromid*“, dem KLEIN die Formel I. gab, in Wirklichkeit ein *Santonindibromid* ist. Diese sehr unbeständige, farblose Substanz bildet sich allerdings nur dann, wenn man, wie dies auch KLEIN getau hat, eine 5–10% W. enthaltende Essigsäure bei der Bromierung benutzt, während man mit wasserfreiem Eg. das von WEDEKIND u. KOCH beschriebene rote *Hydroperbromid* gewinnt. Das Dibromid ist ein Oxoniumsalz, denn es läßt sich in frischem Zustande mittels Alkalilauge wieder in Santonin zurückverwandeln; bringt man es mit äquimolaren Mengen Santonin und HBr in Chlf. oder Eg. zusammen, so tritt die rote Färbung des Hydroperbromids auf, welches nunmehr als ein Oxoniumdoppelsalz der Formel II.



erscheint. — Bei der Einw. von Anilin auf das Dibromid entsteht ein *Monobromsantonin*, C₁₅H₁₇O₃Br, dessen F. von KLEIN jedoch wesentlich zu niedrig angegeben worden ist. Diese Bromverb. dreht erheblich stärker links als das entsprechende Monochlorderivat; dies deutet darauf hin, daß die Bromverb. eine neue Doppelbindung enthält, womit auch im Einklang steht, daß sie KMnO₄ weit rascher ent-

färbt als Santonin und Chlorsantonin. Vor Eintritt der HBr-Abspaltung müssen deshalb beide Bromatome vom Sauerstoff an Kohlenstoffatome gewandert sein — eine Annahme, die an Beobachtungen eine Stütze findet, welche inzwischen am *Santonindichlorid* gemacht wurden und demnächst publiziert werden sollen. Das durch HCl-Abspaltung aus diesem Dichlorid resultierende *Monochlorsantonin* ist verschieden von dem direkt darstellbaren u. zeigt ebenfalls ein relativ hohes Drehungsvermögen. Im Bromsantonin ist das Halogen weit fester gebunden als im Chlorderivat; Verss., ersteres direkt durch Einw. von Bromwasser auf das Alkaloid zu erhalten, schlugen fehl, bezw. lieferten ein bereits gegen 100° schm. Prod., das nur 14% Brom enthielt. — Den Vorwurf KLEINS, er habe bei der Diskussion der *Santoninkonstitution* einseitig die italienische Auffassung bevorzugt, weist Vf. mit dem Hinweis darauf zurück, daß die KLEINSche Formel, bei welcher die Ketogruppe in den Lactonring verlegt ist, schon längst durch die Arbeiten der italienischen Chemiker widerlegt erscheint (vergl. die Literaturzusammenstellungen bei: WEDEKIND, Die Santoningruppe, AHRENSsche Samml., Bd. VIII (1903), sowie FRANCESCONI, *Santonina e suoi Derivati* (Rom, 1904). — Zur *Darstellung des Santonindibromids*, $C_{15}H_{18}O_2Br_2$, löst man Santonin in 90% ig. Essigsäure u. gießt die klare, das Hydroperbromid enthaltende Fl. nach 5-stdg. Stehen in verd. A. ein; beim Aussalzen mit Kochsalz fällt dann eine harzige M. aus, die sich bei vorsichtigem Umlösen aus w. A. in ein krystallinisches, sich gegen 103° zers. Pulver verwandelt. Letzteres gibt in trockenem Zustande leicht Brom ab, ist aber in wss. A. relativ gut haltbar; löst man es in A., erhitzt einige Zeit mit NaOH u. säuert in der Kälte mit H_2SO_4 an, so gewinnt man, neben sehr geringen Mengen eines bromhaltigen Prod., die bei 172° schm. Blättchen des *Santonins*. — Eine Eg.-Lsg. des Dibromids färbt sich auf Zusatz der berechneten Mengen Santonin und HBr intensiv rot, zersetzt sich dann aber (namentlich, wenn HBr-Gas angewendet worden war) rasch unter Braunfärbung. — Das *Monobromsantonin* gewinnt man am raschesten in der Weise, daß man das noch harzige Dibromid in A. mit Anilin etwa 5 Min. kocht, dann das Solvens abdest. u. das Anilin mit verd. S. extrahiert; nach mehrfachem Umlösen aus A. bilden sich schließlich ganz farblose Blättchen, die sich, abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 212—215° zers.; $[\alpha]_D$ in 96% ig. A. = $-136,95^\circ$; spaltet auch bei Ggw. von Diäthylamin beim Kochen mit alkoh. Kali kein KBr ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 359—66. 8/2. 1908. [Dez. 1907.] Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

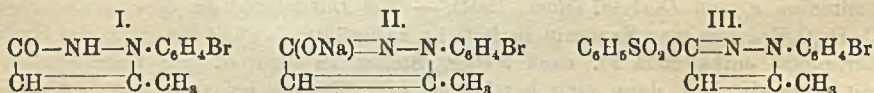
Ernst Edw. Sundwik, *Über das Psyllawachs*. 4. Mitteilung. (vgl. C. 1907. II. 1853) *Die Psyllasäure und einige ihrer Salze*. Die *Psyllasäure* ist eine sehr schwache S. Sie ist fast unl. in k. W., A., leichter l. in Ä.; l. in h. A., Ä., Chlf., Bzl. Zur Darst. der Alkalisalze wird die alkal. Lsg. derselben zur alkoh. Alkalilsg. h. zugesetzt; das Salz scheidet sich hierbei oder nach Zusatz von W. aus. — Ba- und Ag-Salz wird so dargestellt, daß die h. alkoh. Lsg. der S. zu einer mit wenig W. und möglichst viel h. A. bereiteten Bariumchlorid-, bezw. Silbernitratlsg. unter Umrühren zugegossen wird. Das Ag-Salz ist mikrokristallinisch. — Entgegen seiner früheren Angabe fand Vf., daß Psyllawachs durch alkoh. KOH verseift wird, wenn auch weniger vollständig und langsamer als bei der Behandlung mit HBr. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 255—57. 28/1. 1908. [7/12. 1907.] Helsingfors. Phys.-chem. Inst.)

RONA.

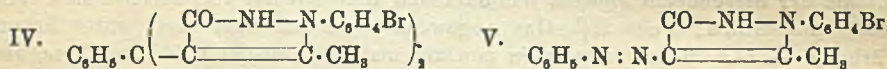
A. Michaelis, *I. Untersuchungen über 3-Pyrazolone*. (Dritte Abhandlung.) (Fortsetzung von LIEBIGs Ann. 350. 287; C. 1907. I. 734.) Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Phenylmethyl-3 pyrazolone, die im Phenyl ein elektronegatives Radikal enthalten. Solche Verb. entstehen aus Brom- oder

Nitroacetylphenylhydrazin. Das *p*-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon liefert Nitrosoverb., Azobenzolverb. und eine sehr beständige 4-Aminoverb. mit zahlreichen Derivaten. — *m*-Nitrophenyl-5-methyl-3-pyrazolon lieferte dagegen alle diese Körper nicht. Stark elektronegative Radikale in 1-Stellung verhindern also die Entstehung derartiger Verb. aus den 3 Pyrazolonen. Außerdem wurde das 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon näher untersucht. Auch dieses liefert keine Nitroso- oder Azobenzolverb.

Über 1-*p*-Brom- und 1-*m*-Nitrophenyl-5-methyl-3-pyrazolone (bearbeitet von A. Stiegler). Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin. Durch Kochen von *p*-Bromphenylhydrazin mit der doppelten Menge Eg. Krystalle aus W. — 1-*p*-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon (I.). Aus 50 g Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin, 30 g Acetessigester und 70 g PCl_5 unter Kühlung. Weiße Krystalle aus A. F. 227°; ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in Ä. und PAe., l. in SS. und Alkalien. — $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}$, HCl. Weiße Nadeln. F. 200°; ll. in A. Wird durch W. gespalten. — Na Salz (II.). Krystalle aus A.; ll. in W. und h. A. — 1-*p*-Bromphenyl-5-methyl-3-benzolsulfo-pyrazolon (III.). Aus der alkal. Lsg. der vorstehenden Verb. beim Schütteln mit

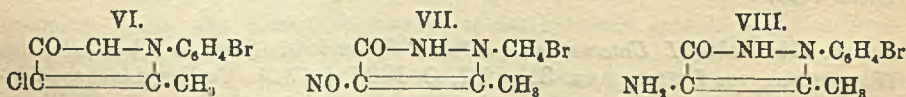


Benzolsulfochlorid. Weiße Krystalle aus verd. A. F. 96°. — Benzoylverb., $\text{C}_{10}\text{H}_9\cdot\text{BrN}_2\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Weiße Nadeln. F. 86°. — 1-*p*-Bromphenyl-5-methyl-4-benzyliden-3-pyrazolon (IV.). Aus dem Pyrazolon u. etwas mehr als der äquivalenten Menge Benzaldehyd bei 160°. Weißes Pulver aus A. F. 273°; wl. in Eg. und h. A., unl. in Bzl., Ä., Chlf. — 1-*p*-Bromphenyl-5-methyl-4-azobenzol-3-pyrazolon (V.). Aus der



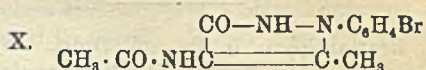
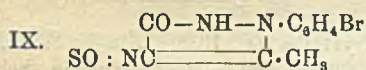
alkal. Lsg. des Pyrazolons mit der äquivalenten Menge wss. Benzoldiazoniumchloridlsg. Rote Prismen aus A. F. 219°. — 1-*p*-Bromphenyl-4-chlor-5-methyl-3-pyrazolon (VI.). Aus dem Pyrazolon mit $1\frac{1}{2}$ Mol PCl_5 im Rohr bei 150°. Weiße Krystalle aus A. F. 220°. — 1-*p*-Bromphenyl-4-brom-5-methyl-3-pyrazolon, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\cdot\text{N}_2\text{O}$ (analog VI.). Aus dem Pyrazolon in Eg. mit der berechneten Menge Brom. Farblose Krystalle aus h. A. F. 231°; wl. in A. und Chlf. — 1-*p*-Bromphenyl-4-jod-5-methyl-3-pyrazolon, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrJN}_2\text{O}$ (analog VI.). Aus einer h. gesättigten, alkoh. Lsg. des Pyrazolons mit h. gesättigter HgCl_2 -Lsg. und übersüssiger alkoh. Jodlsg. beim Kochen. Gelbe Blättchen. Zers. sich bei 207°; l. in A. und Ä., Alkalien und konz. SS.

1-*p*-Bromphenyl-5-methyl-4-nitroso-3-pyrazolon (VII.). Durch Einleiten von N_2O_5 in eine abgekühlte Lsg. des 3-Pyrazolons in Eg. Grüne Nadeln aus Essigester. F. 185° (bei 180° Bräunung); ll. in A., Chlf., zwl. in Eg., Ä., Lg., l. in SS. und Alkalien. — $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br(NO)N}_2\text{O}$, HCl. Aus alkoh. Lsg. Gelbe Nadelchen. F. 210°. Beständig gegen k. W. — 1-*p*-Bromphenyl-5-methyl-4-nitro-3-pyrazolon, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br(NO}_2\text{)N}_2\text{O}$ (analog VIII.). Das Pyrazolon wird, in konz. HNO_3 gel., vorsichtig erwärmt und in W. gegossen. Weiße Nadeln aus A. F. 211,5°; zll. in Ä., Bzl., zwl. in A., l. in Alkalien mit gelber Farbe. — 1-*p*-Bromphenyl-5-methyl-4-amino-3-pyrazolon (VIII.). Aus Nitroso- oder Nitropyrazolon durch Reduktion mit Zink und Essig-



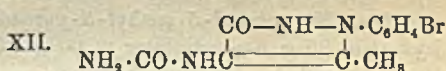
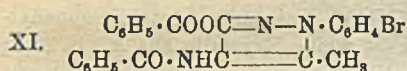
säure. Wird zunächst als Benzylidenverb. abgeschieden u. mit verd. HCl regene-

riert. Weiße Krystalle aus Chlf. F. 238°; l. in A., Ä., Chlf., wl. in Eg. und W. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. Chlorkalklg. gibt rotbraune Färbung. — $C_{10}H_8Br(NH_2)_2O, HCl$. Weiße Krystalle aus Alkohol + Äther. F. 291°. — Pikrat, $C_{10}H_8Br(NH_2)_2O, C_6H_5(NO_2)_2OH$. Braungelbe Nadeln aus A. F. 200°. — *Benzylidenverb.*, $C_{10}H_8BrN_2ON : CH \cdot C_6H_5$. Weiße Krystalle aus Essigester. F. 249°. — *m-Nitrobenzylidenverb.*, $C_{10}H_8BrN_2ON : CH \cdot C_6H_4NO_2$. Gelbe Krystalle. F. 274°. — *Anisylidenverb.*, $C_{10}H_8BrN_2ON : CH \cdot C_6H_4OCH_3$. Gelbliche Tafeln aus Essigester + Bzl. F. 303°. — *Kondensationsprod. mit Michlers Keton*, $C_{10}H_8BrN_2ON : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Weiße Blättchen aus h. A. F. 330°. — *Kondensationsprod. mit Acetessigester*, $C_{10}H_8BrN_2ON : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Weiße Nadeln aus A. F. 199°; wl. in A. und Ä. Wird durch Alkalien und SS. leicht zerlegt. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-thionylamino-3-pyrazolon* (IX.). Aus 5 g Aminopyrazolon in h. Bzl. und 2,5 g Thionylchlorid beim Kochen. Gelbe Nadeln. F. 168°. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-acetylamino-3-pyrazolon* (X.). Aus Aminopyrazolon beim Erhitzen mit

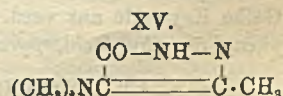
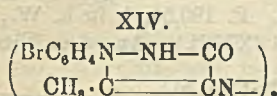
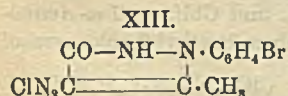


Essigsäureanhydrid. Weiße Krystalle aus A. F. 259°; ll. in A., swl. in Lg. und Bzl. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-formylamino-3-pyrazolon*, $C_{10}H_8BrN_2ONH \cdot COH$. Analog mit Ameisensäure. Krystallinisches Pulver. F. 240°. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-benzoylamino-3-benzoylpyrazolon* (XI.). Aus der alkal. Lsg. des Aminopyrazolons beim Schütteln mit Benzoylchlorid. Weiße Nadeln aus A. F. 188°; zll. in A. und Chlf., wl. in Ä. und Lg.

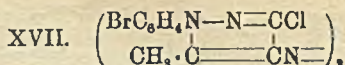
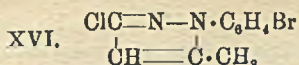
1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolonharnstoff (XII.). Aus dem Chlorhydrat des



Aminopyrazolons mit Kaliumcyanat in h. W. Weiße Krystalle aus h. A.; wl. in A. und Ä., unl. in W., Lg., Bzl. Bis 350° unverändert. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolonphenylsulfonharnstoff*, $C_{10}H_8BrN_2ONH \cdot CS \cdot NH_2C_6H_5$. Aus dem Aminopyrazolon und Phenylsulföl in A. beim Kochen. Weiße Prismen aus A. F. 262°; wl. in A., Chlf., unl. in Lg. und Bzl. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolonsulfonharnstoff*, $(C_{10}H_8BrN_2ONH)_2CS$. Aus dem Aminopyrazolon und CS_2 beim Kochen. Gelblicher Krystallsand aus A. F. 289°. — *Diazoniumchlorid des 1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolons* (XIII.). Aus dem Aminopyrazolon in Salzsäure mit Natriumnitrit. Ziemlich beständige, hellgelbe M. — *Azo-β-naphtholverb.*, $C_{10}H_8BrN_2ON : NC_{10}H_6OH$. Orangerote Nadelchen aus Eg. F. 253°; l. in A., Chlf., Eg. — *1-p-Bromphenylmethylazo-3-pyrazolon* (XIV.). Aus dem Diazoniumchlorid mit der äquivalenten Menge des Pyrazolons. Rotbraune Nadelchen aus A. F. 175°. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-dimethylamino-3-pyrazolon* (XV.). Aus 5 g Aminopyrazolon

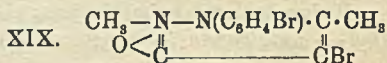
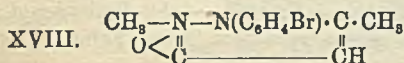


mit 5,3 g Jodmethyl und 3,2 g KOH in Methylalkohol bei 100°. Gelbliche Krystalle aus Essigester u. Lg. F. 190°; ll. in A., Alkalien u. verd. SS. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol* (XVI.). Aus dem Pyrazolon mit $POCl_3$ bei 210° (17 Stdn). Krystallinische M. aus A. F. 45°. Kp_{15} . 200°. Kp_{80} . 211°. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_8N_2BrCl, CH_3J$. Bei 100–115°. Weiße Prismen aus verd. A. F. 207°; wl. in k. W., ll. in A. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-4-azo-3-chlorpyrazol* (XVII.). Aus

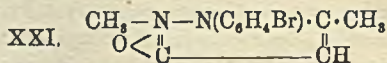
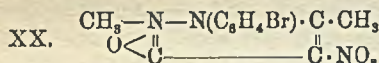


Bromphenylmethylazopyrazolon mit POCl_3 bei 125° (18 Stdn.). Gelbe Nadeln aus A. F. 203°. Sublimiert; zll. in A. und Ä., wl. in Bzl.

3-p-Bromantipyryn (XVIII.). Aus Bromphenylmethylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 115° oder besser mit Dimethylsulfat. Weiße Prismen aus Lg. F. 150° . Im Vakuum unzers. flüchtig. Gibt mit rauchender HNO_3 erst grüne, dann rotgelbe Färbung. — $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrON}_2$, HCl . Krystalle aus A. F. 225° . Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$. Krystalle aus W. F. 169° ; l. in h. W. und A. Ferrocyanat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O})_2\text{H}_4\text{FeCy}_6$. Weißer, krystallinischer Nd. Zers. sich bei 310° . — *1-p-Bromphenyl-4-brom-3-antipyryn* (*1,4-Dibrom-3-antipyryn*) (XIX.). Aus dem

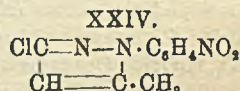
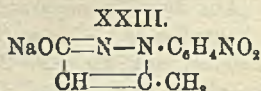
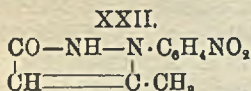


3-p-Bromantipyryn in Eg. mit Brom. Weiße Krystalle. F. 163° ; l. in h. W., A. und SS. — *1-p-Brom-4-nitro-3-antipyryn* (XX.). Aus dem *p-Bromantipyryn* beim Erwärmen mit konz. HNO_3 . Hellgelbe Nadeln aus A. F. 221° ; ll. in A., wl. in Lg., Bzl., Chlf., unl. in W. — *1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-thiopyryn* (XXI.). Aus

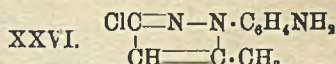
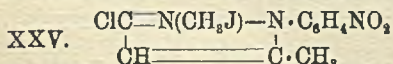


dem Jodmethylat des *p-Bromphenylmethylchlorpyrazola* mit Kaliumsulfhydrat in A. Hellgelbe, lange Nadeln aus verd. A. F. 236° ; swl. in W., zll. in A. u. Chlf.

1-m-Nitrophenyl-5-methyl-3-pyrazolon (XXII.). Aus 50 g Acetylnitrophenylhydrazin, 35 g Acetessigester u. 60 g PCl_3 . Fast weiße Krystalle aus A. F. 239° ; ll. in A. und Ä., SS. und Alkalien. — $\text{C}_{10}\text{H}_9(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}$, HCl . Gelbe Krystalle aus alkoh. Salzsäure. F. 235° . Zerfällt mit W. — Na-Salz (XXIII.). Mit Natriumäthylat in A. Gelbe Nadeln aus A.; ll. in W. — *Benzolsulfverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Goldgelbe Blättchen. F. 90° . — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2\text{N}_2\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Weißgelbe Nadeln. F. 130° . — *Benzylidenverb.*, $[\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}]_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Fast weißes Krystallpulver. F. 197° . — *Chlorverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNO}_2\text{N}_2\text{O}$. F. 253° . — *Bromverb.* F. 245° . — *Jodverb.* F. 221° . — *1-m-Nitrophenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol* (XXIV.). Aus dem Pyrazolon mit 4 Mol. POCl_3 bei 190° (17 Stdn.). Weiße Blätter.



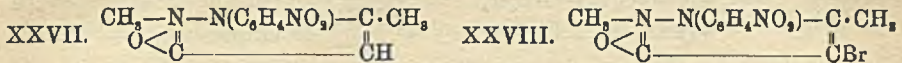
F. 135° ; ll. in Ä., A., Chlf. Im Vakuum destillierbar. — *Jodmethylat* (XXV.). Mit Dimethylsulfat bei 110° wird das Sulfatmethylat dargestellt und mit KJ umgesetzt. Gelbe Krystalle aus verd. A. F. $196,5^\circ$; l. in h. W., A. und Chlf. — *1-m-Aminophenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol* (XXVI.). Aus dem Nitrophenylmethyl-3-chlorpyrazol



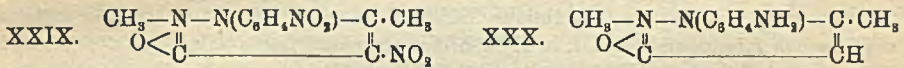
durch Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 94° ; all. in A., Ä., wl. in h. W. — $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NH}_2\text{ClN}_2$, HCl . Aus äth. Lsg. Weiße Nadeln aus absol. A. F. 103° . Wird durch W. zers.

1-m-Nitro-3-antipyryn (XXVII.). Aus *m-Nitrophenylpyrazolon* und $1\frac{1}{2}$ Mol. Jodmethyl bei 115° (5 Stdn.) oder mit Dimethylsulfat. Gelbe Krystalle aus W.

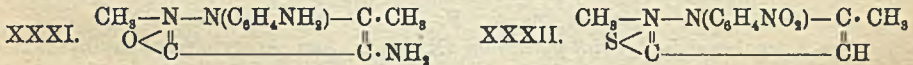
F. 181°; l. in W., A., Chlf. — Pikrat, $C_{11}H_{11}NO_2N_2O$, $C_6H_5(NO_2)_2OH$. Gelbe Prismen aus W. F. 149°. — Ferrocyanat, $(C_{11}H_{11}NO_2N_2O)_4FeC_7$. Goldgelbe Nadeln. Zers. bei 330°; swl. in W. und A. — *1-m-Nitro-4-brom-3-antipyridin* (XXVIII.). Aus



dem Nitroantipyridin in Eg. mit Brom. Gelbe Krystalle aus A. F. 200°. — *1,4-Dinitro-3-antipyridin* (XXIX.). Aus Nitroantipyridin und konz. HNO_3 unter Kühlung. Gelbe Krystalle aus verd. Eg. Zers. bei 271° unter Verpuffung wl. in A., zll. in Eg. — *1-m-Amino-3-antipyridin* (XXX.). Aus dem Nitroantipyridin durch Reduktion

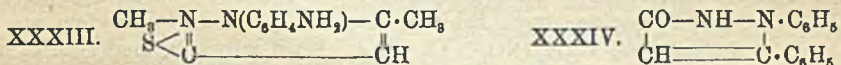


mit Zinn und HCl oder mit Schwefelammonium. Weiße Krystalle. F. 155°; ll. in h. W., A., Ä. und verd. SS. — *1-m-Acetylamino-3-antipyridin*. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Krystalle mit 2 Mol. H_2O aus W. F. 112° (wasserfrei 199°); l. in W., A., Ä., unl. in Lg. und Bzl. — *1,4-Diamino-3-antipyridin* (XXXI.). Aus Dinitroantipyridin durch Reduktion mit Zinn und alkoh. HCl. Weiße Krystalle aus verd. A. F. 185°; all. in W., l. in A., Ä., Chlf. — *1-m-Nitro-3-thiopyridin* (XXXII.).

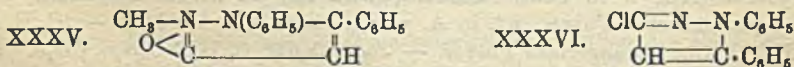


Aus dem Jodmethylat des Nitrophenylmethylechlorpyrazols. in A. mit Kaliumsulfhydrat. Mikrokristallinisches, gelbes Pulver aus A. F. 242,5°; zll. in A. u. Chlf., wl. in h. W. — *1-m-Amino-3-thiopyridin* (XXXIII.). Durch Reduktion der Nitroverb. mit Zinn und HCl oder aus dem Jodmethylat des Nitrophenylmethylechlorpyrazols mit wss. Kaliumsulfhydratlg. Weiße Krystalle aus W. F. 97°; ll. in h. W., A., Chlf. und verd. SS.

2. Über das 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon u. seine Derivate (bearbeitet von Walter Willert). *1,5-Diphenyl-3-pyrazolon* (XXXIV.). Aus Monoacetylphenyl-



hydrazin mit 1 Mol. Benzoylessigester und 2 Mol. PCl_5 unter Eiskühlung. Weiße Nadeln aus A. F. 252°; unl. in W., l. in A., Ä., Eg. und Alkalien, wl. in SS. — $C_{15}H_{11}N_2ONa$. Weiße Nadeln oder derbe Krystalle. Wird von W. zers. — *1,5-Diphenyl-3-antipyridin* (XXXV.). Aus dem Diphenylpyrazolon mit Dimethylsulfat und Alkali. Krystalle aus A. F. 139°. — *1,5-Diphenyl-3-chlorpyrazol* (XXXVI.). Aus



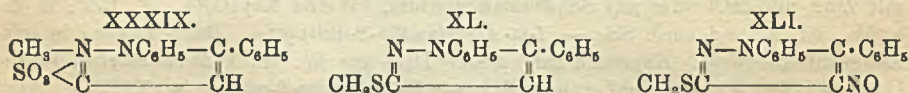
dem Diphenylpyrazolon oder dem Antipyridin mit 2 Mol. $POCl_3$ bei 200–220°. Farblose Nadeln. F. 64°; ll. in Bzl., A., Chlf., zwl. in Ä. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{11}N_2Cl$, CH_2J . Aus dem Chlorpyrazol mit Dimethylsulfat durch Umsetzung des Prod. mit KJ. Weiße Krystalle aus A. oder W. F. 138°. — *Chlormethylat*, $C_{15}H_{11}N_2Cl$, CH_2Cl (*1,5-Diphenylantipyridinchlorid*). Aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber. Weißes, hygroskopisches Pulver aus A. + Ä. Zers. sich gegen 145°. — $(C_{15}H_{11}N_2Cl, CH_2Cl)_2PtCl_4$. Rote Nadeln aus HCl-haltigem A. F. 288°; unl. in W. — *1,5-Diphenyl-3-thiopyridin* (XXXVII.). Aus dem Chlor- oder Jodmethylat des Chlorpyrazols mit Kaliumsulfhydrat in wss. Lsg. Gelbliche Krystalle aus A. F. 185°; ll. in A.,



wl. in h. W. Liefert mit SS. keine Salze. — $(C_{10}H_{14}N_2S, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rötlichgelbes Pulver. Zers. sich ohne zu schm. — *Jodmethylat* (XXXVIII.). Farb-

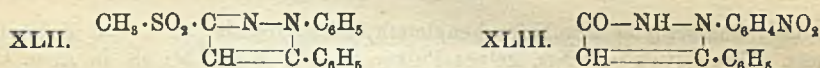


lose Nadeln aus W. F. 213° unter Zers. — *Jodäthylat*, $C_{10}H_{14}N_2S, C_2H_5J$. Krystalle. F. 188°. — *Diphenyl-3-thiopyrintrioxyd* (XXXIX.). Durch Einleiten von Chlor in eine wäss. Lsg. oder Suspension des Thiopyrins. Weiße Nadeln. Zers. sich über 300° unter Bräunung; zwl. in h. W. und A. — *1,5-Diphenyl-3-thiomethylpyrazol* (*Pseudodiphenylthiopyrin*) (XL.). Durch Dest. des Diphenylthiopyrins oder dessen Jodmethylats im Vakuum. Gelbliche Täfelchen aus A. F. 62°; l. in den meisten organischen Lösungsmitteln; l. in HCl, bildet aber kein festes Salz. — *1,5-Diphenyl-nitrosopseudothiopyrin* (XLI.). Beim Einleiten von N_2O_5 in die Eg.-Lsg. des Pseudo-

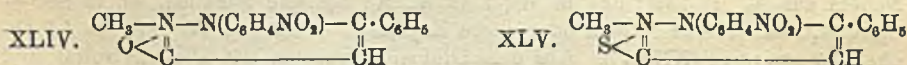


thiopyrins. Grüne Blättchen aus A. F. 148° unter Zers.; ll. in A. und Ä. — *1,5-Diphenyl-3-dioxythiopyrazol* (XLII.). Durch Oxydation des Pseudothiopyrins in Eg. mit Permanganat. Nadeln aus A. F. 121°; ll. in A., zwl. in h. W.

1-m-Nitrophenyl-5-phenyl-3-pyrazolon (XLIII.). Aus Acetylnitrophenylhydrazin



mit 1 Mol. Benzoylessigester und 2 Mol. PCl_5 . Hellgelbe Nadeln aus A. + Chlf. F. 264°; zwl. in A., ll. in Eg. und Chlf. Bildet weder eine Nitroso- noch eine Azoverb. — Na-Salz, $C_{15}H_{10}NO_2N_2ONa$. Orangegelbe Nadelchen. Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung. — *1-m-Nitrophenyl-5-phenyl-3-antipyryn* (XLIV.). Aus dem Pyrazolon mittels Dimethylsulfat. Hellgelbe Nadeln. F. 117°. Gibt mit $FeCl_3$ intensive Rotfärbung. — *1-m-Nitrophenyl-5-phenyl-3-chlorpyrazol*, $C_{15}H_{10}(NO_2) \cdot N_2Cl$. Aus dem Pyrazolon durch Erhitzen mit $POCl_3$. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 115°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{10}(NO_2)N_2Cl, CH_3J$. Wird mittels Dimethylsulfat und KJ dargestellt. Gelbe Nadelchen aus A. F. 166°. — *1-m-Nitrophenyl-5-phenyl-3-thiopyryn* (XLV.). Aus dem Jodmethylat mit Kaliumsulfhydrat. Läßt sich nicht

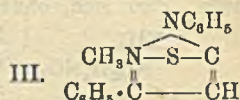
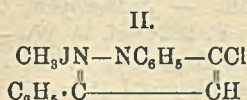
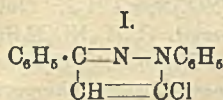


umkrystallisieren; l. in konz. Salzsäure; wird mit W. wieder ausgefällt. Gelbes mikrokrySTALLINISCHES Pulver; wl. in A. u. Eg. Zers. sich bei 112°. — $(C_{10}H_{13}NO_2 \cdot N_2S, HCl)_2PtCl_4$. Orangerotes Pulver. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{13}NO_2N_2S, CH_3J$. Gelbe Nadelchen aus A. F. 172° unter Zers. — *Trioxyd*, $C_{10}H_{13}(NO_2)_3SO_3$. Aus der salzsauren Lsg. des Thiopyrins mittels Chlorgas. Hellgelbe Nadeln aus W. Zers. sich bei 285°; zwl. in W., wl. in A. Beim Nitrieren von Diphenyl-3-thiopyryn entsteht ein Dinitrodiphenyltrioxyd, $C_{10}H_{13}(NO_2)_2N_2SO_3$. (LIEBIGS Ann. 358. 127—70. 28/12. [4/11.] 1907. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

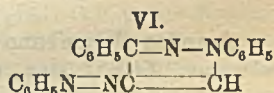
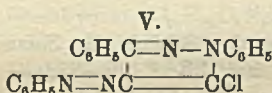
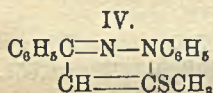
POSNER.

A. Michaelis u. Walter Willert, II. Zur Kenntnis des 1,3-Diphenyl-5-pyrazolons und seiner 1-Nitroverbindung. Läßt man auf das von KNORR und KLOTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2549) dargestellte 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon 2 Mol. $POCl_3$ bei 150—160° einwirken, so entsteht 1,3-Diphenyl-5-chlorpyrazol (I.). Farblose,

derbe Krystalle aus A., F. 49°, ll. in A. und Bzl, zwl. in Ä. Entsteht auch aus Diphenyl-5-antipyrin mit POCl_3 . *Jodmethylat* (II.). Mittels Dimethylsulfat u. KJ. Weiße Nadeln, F. 172°, l. in A., wl. in h. W. — *Chlormethylat* (*1,3-Diphenylantipyrinchlorid*). Aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber. Weiße Krystalle, F. 194°. — ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}$), PtCl_4 . Orangerote Nadeln, F. 222°. *1,3-Diphenyl-5-thiopyrin* (III.).

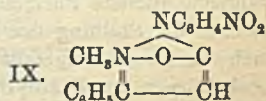
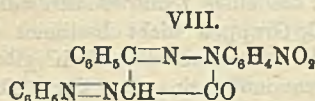
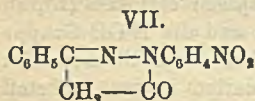


Aus dem Jodmethylat in wss. Lsg. mit Kaliumsulfhydrat. Gelbe Nadeln oder derbe Krystalle aus A., F. 163°, ll. in A., Eg., Chlf., wl. in W. und Ä. Läßt sich aus verd. Salzsäure unverändert umkrystallisieren. — ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S,HCl}$), PtCl_4 . Krystallinisches Pulver. Zers. sich, ohne zu schm. *Jodmethylat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S,CH}_3\text{J}$. Weiße Nadelchen aus W., F. 185°. *Jodäthylat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S,C}_2\text{H}_5\text{J}$. Weiße Nadeln, F. 167°. *Trioxyd*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3$. Perlmutterglänzende Blättchen, zll. in h. W. Zers. sich über 300°. — *1,3-Diphenyl-5-thiomethylpyrazol* (*Diphenyl-5-pseudothiopyrin*) (IV.). Nicht erstarrendes, farbloses Öl. Kp_{11} . 225°. — $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S,HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln aus mäßig verd. Salzsäure. Verliert das W. im Vakuum über H_2SO_4 ; F. 80°. Wird durch W. zerlegt. *Sulfon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_2$. Darst. analog der 3-Verb. Nadeln; F. 162°. — *1,3-Diphenyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol* (V.). Aus 1,3-Diphenyl-4-azobenzol-5-pyrazolon mit POCl_3 bei 110–115° im Rohr (8 Stdn.). Orangerote Nadeln aus A., F. 122°, ll. in A., Ä., unl. in Alkalien. — *1,3-Diphenyl-4-azobenzolpyrazol* (VI.).

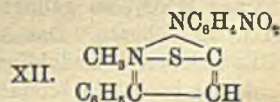
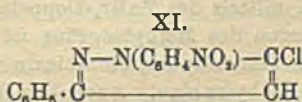
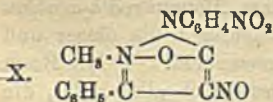


Aus dem Azochlorpyrazol durch Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge in alkoh. Lsg. Orange gelbe Nadeln aus A., F. 111°, l. in A. und Ä. — $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HCl}$. Rote Nadelchen aus äther. Lsg. Zers. sich gegen 100°.

1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-pyrazolon (VII.). Aus gleichen Molekülen Benzoylessigester und m-Nitrophenylhydrazin. Hellgelbe Nadeln mit Eg. oder Chlf., F. 174°, wl. in A., zll. in Eg. u. Chlf. — *Azobenzolverb.* (VIII.). Aus dem Pyrazolon und Diazobenzolchlorid. Orangerote Nadeln aus A., F. 179°, l. in A., Eg. und Natronlauge. — *Azochlorpyrazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{ClN}:\text{NC}_6\text{H}_5$. Entsteht mittels POCl_3 . Rotbraune Krystalle. F. 152°. — *1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-antipyrin* (IX.). Aus

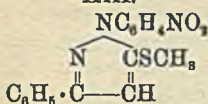


Nitrodiphenyl-5-pyrazolon mittels Dimethylsulfat und Fällen des Prod. mit Alkali. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 178°, ll. in A., wl. in W., l. in SS. — ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{HCl}$), PtCl_4 . Orangerote Nadelchen aus HCl-haltigem A., F. 230°. — $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{HJ}$. Gelbe Nadelchen aus A. — *Nitroverb.* (X.). Durch Einleiten von N_2O_5 in die Lsg. des Antipyrins in Eg. Grüne Blättchen aus Eg. Färbt sich bei 215° dunkel. F. 225° unter Zers., wl. in A., ll. in Eg. — *1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol* (XI.). Analog dem Diphenyl-5-chlorpyrazol dargestellt. Gelbliche Nadeln, F. 105°



wl. in A., ll. in Ä. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{10}(NO_2)ClN_2, CH_3J$. Mittels Dimethylsulfat dargestellt. Dunkelgelbe Nadelchen; F. 172°. — *1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-thiopyrin* (XII.). Analog der 3-Verb. dargestellt. Gelbbraunes Pulver durch Lösen in konz. Salzsäure und Fällen mit W.; F. 158°. Liefert beim Nitrieren ein Dinitrodiphenyltrioxyd. (Zers. sich bei 285°) — $(C_{16}H_{13}NO_2N_2S, HCl), PtCl_4$. Orangerotes Pulver. Zers. sich, ohne zu schm. — *Jodmethylat*, $C_{16}H_{13}(NO_2)N_2S, CH_3J$. Gelbe Nadeln, F. 202°, wl. in W. — *Trioxyd*, $C_{16}H_{13}NO_2N_2SO_3$. Hellgelbe Krystalle; F. 300°. — *1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-thiomethylpyrazol* (*1-m-Nitro-3-phenyl-5-pseudothiopyrin*) (XIII.). Durch Erhitzen des Jodmethylats im Vakuum. Gelbe Nadeln aus A.; F. 106°. — *Sulfon*, $C_{16}H_{13}NO_2N_2SO_3$. Weiße Nadeln aus verd. Eg., F. 148°, ll. in A., wl. in W. (LIEBIGS Ann. 358. 171—82. 28/12. [4/11.] 1907. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

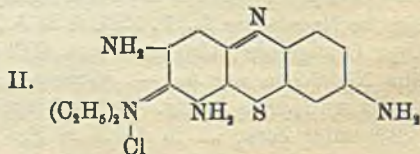
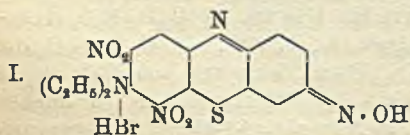
XIII.



J. E. Purvis u. W. H. Foster, *Die Absorptionsspektren von Collidin und Nonochlorcollidin*. Das Absorptionsspektrum des *Collidins* unterscheidet sich nicht von dem des *Pyridins* u. *Lutidins* (BAKER, BALY, Journ. Chem. Soc. London 91. 1122; C. 1907. II. 917), nur ist es ein wenig zum roten Ende des Spektrums verschoben; ebenso verhält sich das Spektrum des *Nonochlorcollidins* zu dem des *Collidins*. Aus der relativen Persistenz der Spektren kann ein Schluß auf die Stellung der neun Cl nicht gezogen werden, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß die Methylgruppen vollständig substituiert sind. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 381—84. [25/11.* 1907.] St. Johns Coll. Sep.) FRANZ.

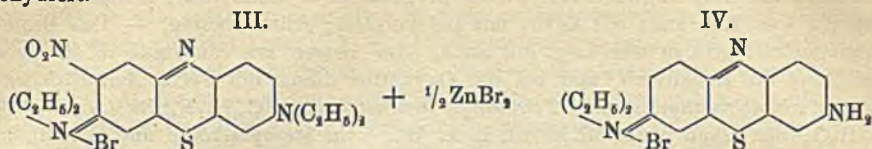
Amedeo Colombano, *Über das Solanin aus Samen und Blüten von Solanum tuberosum Linn.* (Gaz. chim. ital. 38. I. 19—37. — C. 1908. I. 473 und 651.) ROTH-Cöthen.

B. Gnehm, *Beiträge zur Kenntnis der Thiazine*. II. *Über Derivate des Tetraäthylthionins*; bearbeitet mit A. Schindler. (I. vergl. S. 529.) *Tetraäthylthionin* oder *Äthylenblau* zeigt im Vergleich zu Methylenblau erhöhte Reaktionsfähigkeit. Mit HNO_3 und Nitrit wird die Mononitrostufe rasch durchlaufen und unter Verdrängung zweier Äthylgruppen ein roter Farbstoff, $C_{16}H_{16}O_8N_6S$, gebildet, der das Nitrat einer Base, $(C_{12}H_8O_5N_4S), [N(C_2H_5)_2](NO_3)$, ist. Der Körper nimmt bei der Reduktion 16H auf und die Analyse des Reduktionsprod. stimmt auf einen O-freien Aminokörper. Der O kann also nicht direkt an den Kern gebunden und die Diäthylgruppe muß durch einen N- und O-haltigen Rest verdrängt worden sein. Die wahrscheinlichste Formel ist die eines *Dinitroisonitrosodiäthylaminthionins* (I), in welcher die Stellung der NO_2 -Gruppen nicht bestimmt ist und die N-OH-Gruppe auch tautomer aufgefaßt werden kann. Die Verb. gibt bei der Reduktion den Leukokörper des Diäthyltetraaminthiazins, der durch Oxydation in den Farbstoff *Diäthyltetraaminthiazin* (II.) übergeht. — Nitriert man in Eg. mit der theoretischen



Menge HNO_3 , so gelingt es, mittels des $ZnBr_2$ -Doppelsalzes *Mononitroäthylenblau* (III.) zu isolieren. Das Analogon des Methylengrüns ist leichter l. als dieses und läßt sich durch Reduktion in Tetraäthyltriaminthiazin verwandeln. — Mit Brom entsteht leicht ein bromiertes Äthylenblau. Auch hier wird durch alkoh. NH_3 die

Dialkylaminogruppe gegen den Aminrest ausgetauscht, es entsteht die Leukoverb. von asymm. *Diäthyläthylthiazin*, die sich an der Luft sofort zum Farbstoff (IV.) oxydiert.



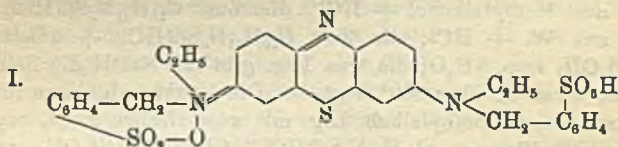
Experimenteller Teil. *Tetraäthylthionin* (*Äthylenblau*). Darst.; man stellt aus 200 g Diäthylanilin gelbes Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat her, reduziert dieses mit Natriumthiosulfat und gibt, wenn die Probe mit NH_3 keinen grünen Nd. mehr gibt, Diäthylanilin in HCl , $ZnCl_2$ -Lsg. und $Na_2Cr_2O_7$ zu. Durch Aussalzen mit $NaCl$ entsteht das Chlorzinkdoppelsalz als schwarzblaues Pulver. Der Farbstoff wurde durch Behandeln der wss. Lsg. mit Soda zinkfrei gemacht und dann mit HNO_3 und $NaNO_3$ -Lsg. vermischt, worauf sich das Nitrat des Farbstoffs als bronzeglänzendes Harz abschied. — *Dinitroisonitrosodiäthylaminothionin*; Nitrat, $C_{16}H_{16}O_8N_6S \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (I.); entsteht beim Einleiten von N_2O_5 in eine methylalkoh. Lsg. von Äthylenblau oder aus der methyl- oder äthylalkoh. Lsg. des Äthylenblaus mit $NaNO_2$ oder Amylnitrit u. konz. HNO_3 ; am besten, wenn man 40 g Äthylenblauzinkdoppelsalz mit 700 ccm Essigsäure von 50% u. 300 ccm HNO_3 von 36° Bé. 2 Stdn. schwach erwärmt; grüne, glänzende Krystalle, l. in A. und W. mit blauerter Farbe, die alkoh. Lsg. fluoresciert stark. — Das Nitrat gibt in methylalkoh. Lsg. mit rauch. HBr das Bromhydrat, $C_{16}H_{16}O_6N_6SBr \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (I.); grüne Krystalle oder braunes Pulver, l. in W., Methylalkohol, A. und Essigsäure mit blauerter Farbe; die Lsgg. zeigen Dichroismus und fluorescieren (mit Ausnahme der wss.) stark; l. in konz. H_2SO_4 mit malachitgrüner Farbe, die beim Verdünnen blau und dann rosarot wird; unl. in Ä. und Bzl.; scheidet mit W. und $NaOH$ die Base in braunen Flocken aus; trocken unl. in HCl ; verpufft beim Erwärmen; die essigsäure Lsg. gibt mit Phenylhydrazin gelben Nd.; $FeCl_3$ gibt blutrote Färbung mit einem Stich ins Gelbgrüne; Ferricyankalium gibt eine fleischrote Lsg., dann einen Nd.; mit Phenol und konz. H_2SO_4 entsteht eine grüne Lsg., die in $NaOH$ blautichig rot wird; die methylalkoh. Lsg. des Farbstoffs wird mit Anilin violett. — Chlorhydrat; derbe Krystalle.

Leukotriaminodiäthylthionin; aus dem Nitrat des Dinitroisonitrosodiäthylaminothionins in h. W., $SnCl_2$, W. und HCl -Gas; weiße Nadeln; ell. in W. u. A.; hat, krystallisiert aus Methylalkohol + HCl , die Zus. $C_{16}H_{21}N_6S(3HCl) + 3CH_3OH$, krystallisiert aus W. + HCl , die Zus. $C_{16}H_{21}N_6S(2HCl) + 5H_2O$; verliert im Vakuum $3CH_3OH$, resp. $5H_2O$; die wss. Lsg. gibt mit $NaOH$ die hellbraune, rasch oxydable Base, deren F. über 300° liegt. — Die Leukoverb. kann (auch ohne isoliert worden zu sein) in methylalkoh. Lsg. mit wasserfreiem $FeCl_3$ oxydiert werden zum *Triaminodiäthylthionin*, $C_{16}H_{19}N_6S(2HCl)ZnCl_2 + \frac{3}{4} CH_3OH$, schwarze Krystalle; l. in W. mit grünstichigblauer, in Methylalkohol und A. mit grüner Farbe; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist graugrün und wird beim Verdünnen braun, dann hellgrün; l. zum Teil in $NaOH$ mit braunvioletter Färbung, die durch W. in ein violettstichiges Rosa übergeht; wird aus dieser Lsg. durch HCl nicht regeneriert.

Äthylengrün, *Nitrotetraäthylthionin*, *Nitroäthylenblau* (III.); bildet sich bei verschiedenen Nitrosierungs-, bzw. Nitrierungsverss. intermediär; entsteht, wenn man die Lsg. von 2 g Äthylenblau nitrat in 20—24 ccm Eg. mit $1\frac{1}{4}$ —2 ccm HNO_3 (36° Bé.) einige Stunden stehen läßt. Fällt mit konz. $ZnBr_2$ -Lsg. aus als Bromzinkdoppelsalz, $C_{20}H_{24}O_4N_4BrS(\frac{1}{2} ZnBr_2) + 2H_2O$; grünes Pulver; ll. in W., Methylalkohol, A., Amylalkohol und Essigsäure mit laugrüner Farbe; wird mit H_2SO_4 schmutzig-

braun, dann rotbraun, beim Verdünnen violett und schließlich blaugrün. NaOH erzeugt in der wss. Lsg. eine rotviolette Färbung, dann einen Nd. (Base); durch HCl wird der ursprüngliche Nd. wieder hergestellt. — Jodhydrat; entsteht, wenn man die wss. Lsg. statt mit $ZnBr_2$ mit KJ versetzt; grüne Nadeln. — Das Bromzinkdoppelsalz gibt in wss. Lsg. mit $SnCl_2$ oder besser mit Zinkstaub in 50%iger Essigsäure die Leukoverb. und bei der Oxydation dieser mit $FeCl_3$ *Aminoäthylblau* (*Aminotetraäthylthionin*, *Tetraäthyltriaminotriazin*), $C_{20}H_{27}N_4SBr(\frac{1}{2}ZnBr_2) + 1\frac{1}{2}H_2O$; der blaue Farbstoff ist wl. in k. W., l. in Methylalkohol und A., sl. in Amylalkohol und in Essigsäure; konz. H_2SO_4 bewirkt eine rotbraune Färbung, welche mit W. violett wird; der Farbstoff zers. sich dabei; NaOH erzeugt in der alkoh. Lsg. braune Fällung. — *Bromäthylblau*, $C_{20}H_{29}N_3SBr(HBr), \frac{1}{2}ZnBr_2 + H_2O$; aus Äthylblauinitrat in Eg. u. Br in Eg.; durch $ZnBr_2$ fällt das Doppelsalz aus; ll. mit tiefblauer Farbe in W., A., Aceton u. Essigsäure, unl. in Ä.; konz. H_2SO_4 färbt apfelgrün; beim Verdünnen wird die blaue Farbe zurückerhalten; NaOH bewirkt Violettfärbung u. in der Wärme Trübung, in alkoh. Lsg. kirschrote Färbung. — *Asymm. Diäthylthionin*, *Diäthyldiaminotriazin*, $C_{16}H_{18}N_3BrS, ZnBrOH(?) + H_2O$ (IV.); aus Äthylblauinitrat und alkoh. NH_3 bei 145–150° und Oxydation des Reaktionsprod. mit Luft; ll. in W. mit tiefblauer Farbe, in Methylalkohol, A., Aceton und Essigsäure mit blaugrüner Farbe; konz. H_2SO_4 und HCl erzeugen grüne Färbung, die beim Verdünnen blau wird; NaOH gibt violettrote Trübung, HCl regeneriert den blauen Farbstoff; $SnCl_2$ reduziert zum Leukofarbstoff. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 471–88. 30/11. [Oktober.] 1907. Zürich.) BLOCH.

R. Gnehm, *Beiträge zur Kenntnis der Thiazine. III. Über Derivate alkylierter Benzylaniline*. Bearbeitet mit A. Schönholzer (vgl. vorstq. Ref.). Die Vff. wollten vom Methyl-, resp. Äthylbenzylanilin aus zum Dimethyl-, resp. Diäthyl-dibenzylthionin gelangen, auch die noch nicht isolierten Zwischenprodd., dann, durch Einführung von Sulfogruppen in den Benzylrest, die Thioninsulfosäuren u. damit auch das Thiocarmin herstellen. Alle Verss. zur Gewinnung von Dimethyl- u. Diäthyl-dibenzylanilin waren erfolglos. An Zwischenprodd. erhielten die Vff. p-Nitroso- u. p-Aminoäthylbenzylanilin (vgl. SCHULTZ, RHODE, BOSCH, Ann. 334. 235; C. 1904. II. 900), das Sulfat des Äthylbenzyl-p-phenylendiamins, dann p-Nitroso- u. p-Aminomethylbenzylanilin, nicht aber Derivate der Thiosulfosäuren; ferner erhielten sie die Sulfosäuren des Methyl- und Äthylbenzylanilins und daraus die Phenole, nicht aber die Nitroverb., das Diamin und die Thiosulfosäure, dagegen das Thiazin (Thiocarmin, Formel I.) als solches u. als Leukoverb. Das *Thiocarmin*



des Handels (von CASSELLA & Co.) erwies sich identisch mit der von den Vff. hergestellten Diäthyl-dibenzylthioninsulfosäure und wurde zu einem Teil der Verss. verwendet. Das Methylbenzylanilin konnte in ein m-Nitroderivat übergeführt werden und dieses in ein Diamin; es tritt also hier nicht gleichzeitig Spaltung ein wie beim m-Nitrobenzyläthylanilin (vgl. SCHULTZ, RHODE, BOSCH a. a. O.).

Experimenteller Teil. *p-Nitrosoäthylbenzylanilin*; stahlblaue Krystalle, F. 61–62°; gibt mit Zn in schwefelsaurer Lsg. *p-Aminoäthylbenzylanilin*, Kp_{25} . 227°, Kp_{21} . 225°. — Saures Sulfat, $C_{15}H_{20}O_4N_2S = NH_2C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)CH_2C_6H_4 \cdot H_2SO_4$; aus 1 Tl. Base in 10 Tln. Ä. und äth. H_2SO_4 ; wasserhelle Kryställchen von isometrischem Habitus (aus h. A. oder W.), F. 146–148° unter Zers.; zers. sich beim

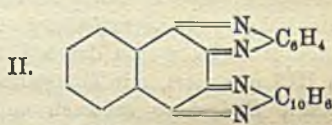
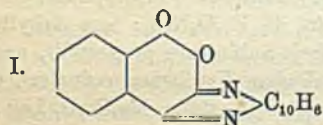
Kochen der wss. Lsg. unter Rotfärbung. — *p-Nitrosomethylbenzylanilin*, $C_{14}H_{14}ON_2$; aus Methylbenzylanilin, HCl von 30% und $NaNO_2$ über Kühlung; stahlblaue Krystalle (aus Bz.), F. 52—53°. — HCl Salz; gelbe Krystalle (aus A.), F. 138°. Die Nitrosoverb. gibt bei der Reduktion *p-Aminomethylbenzylanilin*; schwarzes Öl. — Sulfat; weiße Nadeln (aus W.). — *Äthylbenzylanilin-p-sulfosäure*, $C_{16}H_{17}O_3NS + H_2O$; man sulfoniert Äthylbenzylanilin mit 4—5 Gewichtsteilen Monohydrat bei 110—120° 1½—2 Stunden lang, führt in die Ba-Salze über und macht die S. mit H_2SO_4 frei; weiße, fächerartig verzwilligte, zugespitzte Prismen, sintern bei 160 bis 170° und verflüssigen sich gegen 190°; gibt mit Chrmsäure Chinongeruch, aber keine p-Sulfobenzoesäure, mit $KMnO_4$ isonitrilartigen Geruch, beträchtliche Mengen Azobenzol und minimale Spuren Benzoesäure. — $Ba(C_{16}H_{17}O_3NS)_2 + 4H_2O$; feinschuppige Kryställchen, l. in h. W. zu ca. 12%; 100 ccm enthalten bei 18° 0,276 bis 0,295 g. — $K \cdot C_{16}H_{17}O_3NS$; Krystalle (aus A.), enthält Krystallalkohol, den es leicht verliert; gibt bei der Kalischmelze *Äthyl-p-oxybenzylanilin*, $C_{16}H_{17}ON$; Krystallaggregate von strahlig zusammengesetzten Lamellen (aus Lg.), F. 62—63°; gibt mit Phthalsäureanhydrid kein Rhodamin. — *Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure*; aus der freien S. oder dem K-Salz; konnte nicht in freiem Zustande oder in Form von Salzen isoliert werden; die Lsgg. zeigen bei Ggw. von überschüssiger Mineralsäure orangerote, sonst wie die der Salze grüne Färbung; mit Amylnitrit wurden amorphe, schwarzgrüne Krusten gebildet, die freie S. enthielten; mit $SnCl_2$, besser mit Zinkstaub und H_2SO_4 unter Erwärmen wurde die freie *Aminoäthylbenzylanilinsulfosäure* gebildet, die wie ihre Salze sl. ist und mit Chrmsäure größere Mengen p-Benzochinon gibt. Aus Diazobenzolchlorid und dem K-Salz der Äthylbenzylanilinsulfosäure entstand das gelbbraune Salz der Azofarbstoffsulfosäure, daraus mit H_2SO_4 die freie *Azofsulfosäure*, ein dunkelrotes, amorphes Pulver, das sich mit $SnCl_2$ und HCl in Anilinchlorhydrat und p-Aminoäthylbenzylanilinsulfosäure spaltet.

Diäthyläthylbenzylthioninsulfosäure, *Thiocarmin*, $C_{30}H_{20}O_8N_8S_8$; aus äthylbenzylanilinsulfosäurem Ba wurde durch H_2SO_4 die freie Sulfosäure hergestellt, nach Zusatz von HCl nitrosiert, mit Zinkstaub unter gelindem Erwärmen reduziert, die Diaminlsg. mit Essigsäure schwach angesäuert, $Na_2S_2O_8$ - dann $Na_2Cr_2O_7$ -Lsg., dann die freie Monaminlsg. als K-Salz oder als freie Sulfosäure zugesetzt; glänzendes, sl. Pulver; ll. in W. und A. mit tiefblauer Farbe; konz. HCl erzeugt Grünfärbung, die Lsg. wird beim Verdünnen mit W. wieder blau; die Alkalisallzsgg. sind tiefblau; ein großer Überschuß von Alkali färbt die Fl. gelb unter Abscheidung amorpher, schwarzblauer Flocken, wahrscheinlich des Dialkalisalzes, der sehr unbeständig, schon durch wenig W. leicht zum Monosalz hydrolysiert wird. Der *Leukofarbstoff*, $C_{30}H_{20}O_8N_8S_8$, mit Zinkstaub in Ggw. von wenig H_2SO_4 oder HCl hergestellt, bildet einen gelben, flockigen, in Alkalien ll. Nd.

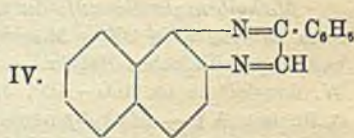
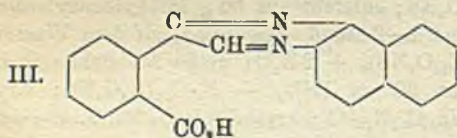
Methylbenzylanilinsulfosäure, $C_{14}H_{16}O_3NS$; entsteht aus 50 g Methylbenzylanilin beim Eintragen in 200 g Monohydrat und 1—2-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbad; krystallinisches Pulver. — $Ba(C_{14}H_{16}O_3NS)_2 + 2H_2O$; weiße Nadelchen, l. in W. von 98° zu ca. 100—105°, in W. von 20° zu 1,8%. — $K \cdot C_{14}H_{16}O_3NS$; Krystalle (aus A.). — *Methyl-p-oxybenzylanilin*, $C_{14}H_{16}ON$; krystallinische M., F. 40—41°. — *Nitrosomethylbenzylanilinsulfosäure*; aus der Sulfosäure in Eg. und Amylnitrit; rotbrauner, krystallinischer Körper, der sich beim Waschen mit Ä. in einen grünen verwandelt; gibt mit Zinkstaub und H_2SO_4 nicht die p-Aminoverb. — *Dimethyläthylbenzylthionindisulfosäure*; dargestellt wie die Äthylverb.; die freie Sulfosäure und ihre Salze sind ll. und harzig; die *Leukoverb.* ist ein gelber, flockiger Nd. — *Methyl-m-nitrobenzylanilin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$; aus abgekühlten 20 g Methylbenzylanilin in 400 g konz. H_2SO_4 und 10 g HNO_3 (36° Bé.) mit 40 g H_2SO_4 ; hellgelbe Blättchen (aus A.), derbe Prismen (aus Bz.), F. 51—52°, gibt bei der oxydativen Spaltung m-Nitrobenzoesäure. — Pikrat, 112—113°. — Die Reduktion der m-Nitroverb.

mit SnCl_2 und 20%ig. HCl und die Acetylierung des Reduktionsprod. mit Essigsäureanhydrid ergibt *Acetylamino benzylmethylanilin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NHCOCH}_3$; farblose Blättchen (aus h. wss. A.), F. 88° ; ebenso ergibt die Reduktion der Äthylverb. *Acetylamino benzyläthylanilin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, helle, glimmerartige Blättchen (aus wss. A. oder h. Lg.), F. 96° . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 489–508. 30/11. [Oktober.] 1907. Zürich.)
BLOCH.

Otto Fischer und Erich Schindler, *Über die Oxydation der Naphthazine mit Chromsäure*. III. *Beziehung der Azine zu den Chinoxalinen*. Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2238; C. 1906. II. 441) gezeigt haben, kann das Naphtho-phenazin über das Diketoprod. zum Phenylchinoxalin abgebaut werden. Diese Verss. wurden auf die beiden Naphthazine ausgedehnt. — Durch Eintragen von CrO_3 in die sd. heiße Lsg. von s. α,β -Naphthazin in Eg. + Acetanhydrid wird das *Diketo-s. α,β -naphthazin* (I.) erhalten; gelbbraune, swl. Nadeln aus sd. Anisol, färbt sich bei 260° dunkel, schm. bei ca. 300° unter Zers., gibt mit h. Eg. und Phenylhydrazin eine in braunen Nadeln krystallisierte Verb., vielleicht ein Dioxynaphthazin, die sich in alkoh. KOH mit blauer, in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe löst. — Beim Erwärmen mit Zn, Eg. und Acetanhydrid auf dem Wasserbade liefert die Diketo-verb. die *Diacetylverb. des s. Dioxynaphthazins*, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$; gelbe sternförmig gruppierte Nadeln, schm. oberhalb 270° unter Zers.; l. in sd. Pyridin und Acetessigester, sonst wl. — *Oxim des Diketonaphthazins*, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Diketo-derivat in Eg. + Acetanhydrid durch salzsaures Hydroxylamin in W. Krystalle aus Pyridin oder Acetessigester, meist wl. — Durch Erhitzen der Diketo-verb. mit o-Phenylendiamin oder absol. A. unter Druck auf 130° wird das $\alpha,\beta,\beta,\alpha$ -Naphtho-phenazin-s-naphthazin (II.) erhalten; dunkelgelbe Nadeln aus Pyridin, gibt in Eg.

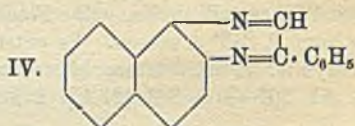
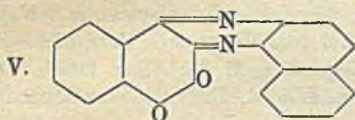


mit Mineralsäuren rote, durch W. zerlegbare Salze. — Kocht man die Diketo-verb. mit konz. NaOH, so geht es in das *o-Carboxyl- α -phenylnaphthochinoxalin* (III.) über; gelbe Nadeln, schm. oberhalb 300° unter Zers.; kann aus Eg. oder Nitrobenzol umkrystallisiert werden; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzers. — Bei der trocknen Dest. liefert die S. das α -Phenylnaphthochinoxalin (α -Phenylnaphthopyrazin, IV.); hellgelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 153° ; ll. in A., Aceton, Bzl., Chlf, weniger l. in Ä., wl. in k. PAe., unzers. sublimierbar.



Das asymm. α,β -Naphthazin wird in einem sd. h. Gemisch von Eg. und Acetanhydrid durch CrO_3 zu dem *Diketo-asymm. α,β -naphthazin* (V.) oxydiert; dunkelbraunrote Nadeln aus Pyridin, hellrote oder braunrote Nadeln aus Acetanhydrid; färbt sich von 240° an dunkel, verkohlt bei höherer Temperatur, wl. außer in Pyridin, Acetanhydrid, Naphthalin, Nitrobenzol; wird in einer Lsg. von acetanhydridhaltigem Eg. durch Phenylhydrazin zu einem blauen, aus Nadeln bestehenden Hydroprod. reduciert, das sich nach dem Befeuchten mit A. oder Eg. beim Stehen an der Luft braun färbt und das Diketo-derivat zurückbildet. — *Oxim*,

$C_{30}H_{11}O_2N_3$. Gelbe Nadeln aus Eg. oder Acetanhydrid, meist wl. — $\alpha, \beta, \beta, \alpha$ -Naphthophenazin-asymm.-naphthazin, $C_{30}H_{11}N_4$. Gelbe Nadeln aus h. Eg. oder Chlf., F. ca. 284°; gibt dunkelrote, durch W. zerlegbare Salze. — Beim Kochen des Diketoderivats mit konz. NaOH wird das *o*-Carboxyl- β -phenylnaphthochinoxalin, $C_{19}H_{12}O_2N_2$, erhalten; Nadeln, schm. bei raschem Erhitzen bei 246° unter Zers., sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln; fast unl. in W. und A., l. in Chlf., Aceton n. Acetanhydrid. — Na-Salz. Fast farblose Nadeln aus stark verd. NaOH, dissoziiert teilweise in wss. Lsg. — Bei der Dest. unter vermindertem Druck geht die S. unter CO_2 -Entw. in das β -Phenylnaphthochinoxalin (β -Phenylnaphthopyrazin, VI.) über; gelblichweiße Nadeln aus Bzl. + A., F. 163°; zl. in Aceton, Chlf., Bzl.,



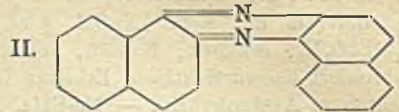
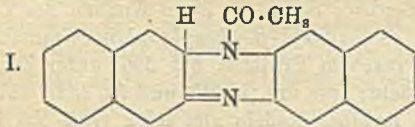
weniger l. in Lg. u. A. — Während die Alkylhydroxyde des Phenazins, Naphthophenazins etc. in alkal. Lsg. durch Oxydation in N-Alkylaposafranine, resp. Rosindone übergehen, liefern die Chinoxaline bei dieser Rk. Chinoxalone. — α, β -Naphthochinoxalin (F. 62°) gibt mit CH_3J und Methylalkohol unter Druck bei 100° das Jodmethylat, $C_{13}H_{11}N_2J$; rote Säulen aus Methylalkohol, färben sich bei 150° braun u. schm. bei weiterem Erhitzen unter Zers. — Trägt man die verd. methylalkoh. Lsg. des Jodmethylats in eine alkal. Ferricyankaliumlsg. ein, so erhält man das *N*-Methylnaphthochinoxalon, $C_{12}H_{10}ON_2$; hellgelbe Prismen aus Holzgeist, F. 214°; seine Lsgg. in neutralen Mitteln sind nur schwach gelblich; seine Salze werden durch W. zerlegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 390—97. 8/2. [21/1.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Otto Fischer u. Heinrich Straus, *Zur Kenntnis der beiden α, β -Naphthazine*.

Das *symm.* α, β -Naphthazin wurde zuerst von MATTHES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1333; C. 90. II. 58) aus Benzolazo- β, β -dinaphthylamin durch SS. gewonnen. Die Darst. des Azofarbstoffs bereitete infolge seiner Säureempfindlichkeit Schwierigkeiten. Man kann nun diese und andere säureempfindliche Azofarbstoffe, wie auch Diazoaminoverbb., die sich mit SS. leicht in Aminoazokörper umlagern, bequem gewinnen, wenn man in Pyridinlsg. arbeitet. Das Pyridin bietet folgende Vorteile: es beseitigt die schädliche S., dient als vorzügliches Lösungsmittel und läßt sich zur Abscheidung des Reaktionsprod. beliebig mit W., A., Ä. oder Salzlsg. verdünnen. — Man erhält durch Eintragen einer Benzoldiazoniumchloridlsg. in eine Pyridinlsg. von β, β -Dinaphthylamin das Benzolazo- β, β -dinaphthylamin in roten Prismen vom F. 139°. — Nach dem gleichen Verf. wurden auch die folgenden Farbstoffe erhalten. — *p*-Chlorbenzolazo- β, β -dinaphthylamin, $C_{20}H_{13}N_2Cl$, aus *p*-Chloranilin. Violette Nadeln aus Bzl. + A., F. 165°. — *p*-Toluolazo- β, β -dinaphthylamin, $C_{17}H_{11}N_2$. Zinnoberrote Nadeln aus Bzl., F. 172°. — *m*-Xylolazo- β, β -dinaphthylamin, aus 4-Amino-1,3-xylol. Rote Prismen aus Bzl.-A., F. 130°. — α -Naphthalinazo- β, β -dinaphthylamin, $C_{20}H_{21}N_2$, aus α -Naphthylidiazoniumchlorid. Rote Krystalle aus Bzl., F. 204°. — β -Naphthalinazo- β, β -dinaphthylamin, aus β -Naphthylidiazoniumchlorid. Dunkelviolette Nadeln aus Bzl., F. 205°. — Die genannten Azokörper geben beim Erwärmen mit Eg. und HCl auf dem Wasserbade das α, β -Naphthazin vom F. 243°, das aus Bzl.-A. oder aus Pyridin umkrystallisiert wird. — Beim Kochen des Naphthazins mit Eg.-Acetanhydrid und Zinkstaub entsteht das Monoacetyldihydro-symm. α, β -naphthazin (I.); gelbe Prismen aus Eg., F. 228°.

Das *asymm.* α, β -Naphthazin (II.) wurde nach dem von WITT (Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 19. 2790) angegebenen Verf. dargestellt. Das aus β -Naphthochinon und α, β -Naphthylendiamin gewonnene Rohprod. wurde unter Abänderung des Aufarbeitungs-



verf. von WITT wiederholt aus Pyridin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und die erhaltene Kristallmasse schließlich mit kleinen Mengen A. ausgekocht. — Aus den Pyridinmutterlaugen des asymm. α, β -Naphthazins (F. 234°), wurden durch W. kristallinische, gelbe Flocken gefällt, die sich als das *symm.* α, β -Naphthazin vom F. 243° erwiesen. Es entstehen also bei dem WITTschen Verf. die asymm. und *symm.* Verb., letztere bisweilen in vorwiegendem Maße. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 397—400. 8/2. [21/1.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Halliburton und Hopkins, *Empfehlungen betreffend die Nomenklatur der Eiweißkörper*. In der Chemie der Eiweißverb. wird bisweilen ein Wort in verschiedenem Sinne gebraucht, und es existieren Zweideutigkeiten im Ausdruck. Die Vff empfehlen bis zur Aufstellung streng systematischer Namen folgende vom Publikationskomitee der Chemical Society und von Physiologen durchgesehene und verbesserte Nomenklatur:

I. Das Wort „Proteid“ soll aufgegeben werden.

II. Das Wort „Protein“ soll als Generalname für die ganze Gruppe der in Betracht kommenden Substanzen dienen. Es läßt Ausdrücke für abgeleitete Wörter, wie Proteose und Protease, zu. Wenn überhaupt angewendet, soll der Ausdruck „Albuminoid“ als ein Synonym von Protein angesehen werden.

III. Unterklassen. — 1. Protamine, einfache Glieder der Gruppe, z. B. Salmin und Sturin. — 2. Histone, kompliziertere Substanzen, 1. und 2. wahrscheinlich ineinander überführbar; z. B. KOSSELS Histone aus den Blutkörperchen; Fällbarkeit durch NH_3 ist eine ihrer unterscheidenden Eigenschaften. — 3. Albumine, es sind Proteine, wie Eialbumin und Serumalbumin. — 4. Globuline, unterscheiden sich von den Albuminen durch ihre Löslichkeit, werden leichter aus Lagg. ausgesalzen; z. B. Serumglobulin und Fibrinogen; die Klasse schließt auch einige Derivate der Globuline ein, wie Fibrin u. Myosin. (Das Kohlenhydratradikal, das aus vielen Gliedern von 3. und 4. abtrennbar ist, ist wahrscheinlich nicht als prosthetische Gruppe zu betrachten, wie bei den Glucoproteinen, vgl. unten. Es ist ratsam, einen allgemeinen Ausdruck einzuführen, welcher Proteine in sich begreift, die durch Hitze koagulabel sind.) — 5. Skleroproteine, statt des Ausdrucks „Albuminoide“ in beschränktem Sinne; für Substanzen, wie Gelatine, Keratin; die Vorsilbe zeigt den skeletalen Ursprung u. die oft unl. Natur an. — 6. Phosphoproteine; schließt Substanzen, wie Vitellin und Caseinogen, mit dem Derivat Casein ein. Die in dieser Klasse oft gebrauchte Vorsilbe *nucleo* ist unrichtig und irreführend. — 7. Konjugierte (Gekoppelte, D. Ref.) Proteine; Substanzen, in denen das Proteinmolekül mit einer „prosthetischen Gruppe“ verbunden ist. Die hauptsächlichsten Unterabteilungen sind: a) Nucleoproteine, b) Glucoproteine (Mucin), c) Chromoproteine (Hämoglobin). — 8. Derivate der Proteine. Von diesen erfordern die Prodd. der „Hydrolyse“ (dem Ausdruck *Proteolysis* vorzuziehen) besondere Beachtung. Sie klassifizieren sich in: a) Metaproteine; statt des Ausdrucks Albuminate (Acidalbumin, Alkalbumin), dem angewendet werden kann, daß diese Produkte sowohl aus Albuminen, wie auch aus Globulinen entstehen, und daß er fälschlich ein Salz bedeutet. — b) Proteosen; schließt Albumose, Globulose, Gela-

tose etc. ein. Die Einteilung dieser in Proto-, Hetero-, Deuteroproteosen etc. und die verschiedenen Modifikationen von KÜHNES ursprünglicher Einteilung erscheinen zu unbestimmt, um in die allgemeine Nomenklatur aufgenommen zu werden. — c) Peptone; dieser Ausdruck soll auf die weiteren Hydrolysenprodd. beschränkt werden, welche sich von den Proteosen insoweit unterscheiden, als sie nicht aus Lsgg. ausgesalzen werden können und ihnen gewöhnlich darin gleichen, daß sie die Biuretrk. geben (einige bisher als Peptone betrachtete Pflanzenprodd. geben die Biuretrk. nicht; es ist aber unmöglich, diese Verb. vorläufig in einer allgemeinen Einteilung unterzubringen; ebenso solche, welche wie Gliadin in A. 1. sind). — d) Polypeptide; die meisten von ihnen sind synthetische Prodd., einige jedoch abgetrennt aus Prodd. der Proteinhydrolyse; es sind Spaltprodd. unter der Peptonreihe, sie bestehen aus 2 oder mehreren verbundenen Aminosäureresten; die meisten bisher dargestellten zeigen nicht die Biuretrk.

IV. Der Ausdruck Caseinogen soll für das hauptsächlichste Protein in der Milch angewendet werden, u. Casein für sein Derivat, das durch Wrkg. von Lab entsteht.

V. Die zwei Hauptproteine des Muskelplasmas sollen als Paramyosinogen und Myosinogen bezeichnet werden; lösliches Myosin soll gebraucht werden statt v. FÜRTHS löslichem Myogenfibrin; der Ausdruck Myosin soll beschränkt werden auf das während des rigor mortis gebildete Endprod. (Proceedings Chem. Soc. 23. 55—58. 2/3. 1907.)
BLOCH.

Thomas B. Osborne u. S. H. Clapp, *Ein neues Zersetzungsprodukt des Gliadins*. Bei der Hydrolyse von Gliadin konnten Vf. einen Körper isolieren, der bei weiterer Spaltung Prolin und Phenylalanin gab. 1 kg Gliadin lieferte 4 g der reinen Substanz. Die Verb. fand sich in der Hauptmenge der ersten Krystallisation der H_2SO_4 -freien Spaltungsflüssigkeit. Weitere Mengen fanden sich neben Tyrosin und Leucin in der Mutterlauge u. konnten daraus durch Fällung mit Phosphorwolframsäure isoliert werden. Die Verb. ist swl. in kaltem W., leichter in W. von 100°. Aus W. umkrystallisiert, bildet der Körper flache, rektanguläre Prismen. Die abgesaugten Krystalle zeigen häufig Perlmutterglanz. Der Körper enthält 1 Mol. Krystallwasser. Die Zus. ist $C_{14}H_{18}N_2O_3 \cdot H_2O$. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich die Substanz bei 249° (unkorr.) unter Gasentwicklung u. B. eines roten Öles. Beim Kochen der wss. Lsg. mit Kupferhydroxyd entsteht ein tiefblaues Cu-Salz, orthorhombische Krystalle, die beim Liegen an der Luft in ein grünes Pulver zerfallen. Das Cu-Salz enthält $3\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser und kann aus absolutem A. umkrystallisiert werden. Zus. $C_{14}H_{16}N_2O_3Cu \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$. Die freie Verb. ist l. in verd. Alkalien und SS. Die wss. Lsg. ist geschmacklos; die Verb. gibt die Xanthoproteinrk. und die Pyrrolrk. und dreht in 20%iger HCl links. $[\alpha]_D^{20} = -41,55^\circ$. Vf. halten den Körper für ein Dipeptid und stellen weitere Unterss. in Aussicht. (Amer. Journ. Physiol. 18. 123—28. 1/3. 1907. Connecticut Agricultural Experiment Station Lab.)
BRAHM.

Physiologische Chemie.

W. Windisch, *Die Phosphorsäure in der Gerste* ist in Form von *Phytin*, dem Calciummagnesiumsalz der *Anhydrooxymethylendiphosphorsäure* (vergl. SUZUKI, YOSHIMURA u. TAKAISHI, Bull. College of Agric. Tokyo 7. 503; C. 1907. II. 1637) vorhanden, welches durch starke SS. und enzymatisch in Phosphorsäure und *Inosit* gespalten wird. Auch aus Bier kann Inosit isoliert werden. (Jahrbuch d. Vers.-u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin. 10. 56—58. [1907].)
MEISENHEIMER.

E. Winterstein und O. Hiestand, Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide. II. Mitteilung. (I. Mitteil.: Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 406; C. 1906. I. 1704.) Aus den mitgeteilten Verss. geht hervor, daß die von den Vf. aus verschiedenen pflanzlichen Objekten (aus *Triticum vulgare*, *Avena sativa*, *Lupinus albus* u. *luteus*, *Vicia sativa*, *Pinus cembra*, *Picea excelsa*, Kartoffelknollen, Pollen der Grünerle und Bergföhre, aus Pilzen, Kastanienblättern) dargestellten, in absol. A. und Ä. l. Präparate (Phosphatide) bei der Spaltung mit SS_2 , mit Ausnahme des aus *Pinus cembra* gewonnenen Präparates, Kohlehydrate liefern. Die durch Säurespaltung gewonnene Menge an reduzierenden Substanzen schwankte, je nach dem Objekt, innerhalb weiter Grenzen. Das Präparat aus *Triticum vulg.* enthielt über 16%, aus *Lupinus albus* über 13%, aus *Lupinus luteus* wenig mehr als 1% an reduzierender Substanz. Wie die Unters. der Samen von *Pinus cembra* zeigt, kommt jedoch neben solchen kohlehydrathaltigen Phosphatiden auch eigentliches *Lecithin* vor. Andererseits muß angenommen werden, daß die untersuchten Phosphatide neben eigentlichem *Lecithin* auch Verb. desselben mit Kohlehydratkomplexen enthalten; immerhin ist es möglich, daß bei Phosphatiden mit nur geringem Gehalt an Kohlehydrat letztere nur in lockerer Bindung enthalten sind. — Es ist Vf. gelungen, aus dem Cerealienphosphatid reine Galaktose abzuscheiden u. das Vorhandensein von d-Glucose nachzuweisen. — Die aus Weizen gewonnenen Phosphatide schlossen neben Cholin noch andere N-haltige Komponenten ein. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß diese Präparate auch noch N-freie Stoffe unbekannter Natur enthalten. Mit Sicherheit konnte bis jetzt nicht entschieden werden, ob in den aus anderen Samen dargestellten Phosphatidpräparaten der mit dem Kohlehydrat verbundene P- u. N-haltige Komplex nur *Lecithin* ist oder nicht; die Tatsache, daß in diesen Präparaten N und P in demjenigen Verhältnis vorhanden ist wie im eigentlichen *Lecithin*, spricht dafür, wie auch, daß in den an Kohlehydrat sehr armen Präparaten aus *Lupinus luteus* und *Vicia sativa* der P-Gehalt ungefähr mit denjenigen übereinstimmt, die sich als Mittelwerte für ein Gemisch von Di-stearyl-Dipalmityl und Dioleyllecithin berechnen lassen. Über viele Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 288—330. 28/1. 1903. [21/12. 1907.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechnikums.)

RONA.

T. Chrzaszcz, Das Vorkommen der Amylase, sowie ihr Verhalten bezüglich der stärkeverzuckernden und -lösenden Kraft. Stärkeverzuckernde und stärkelösende Eigenschaften finden sich in den Pflanzen stets gemeinsam u. überall im gleichen Verhältnis; sie wirken am besten bei 60—65° und werden bei Ggw. von Stärke erst beim Kochen vernichtet. Beide kommen demnach demselben Enzym, der *Amylase*, zu. Die aus ruhendem Samen isolierte Amylase hat dasselbe Temperatur-optimum wie die aus keimendem Samen; äußere Einflüsse sind auf ihr Verh. von großer Wrkg. Translokations- u. Sekretionsdiastase sind identisch. — Zur Unters. kamen Gerste, Hafer, Roggen, Weizen, Mais, Bohnen, Hirse, Kartoffeln, Kreen, Rüben und die daraus gewonnenen Malze. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 52. 6/2. Dublany bei Lemberg, Galizien.)

MEISENHEIMER.

S. Sawamura, Chemische Zusammensetzung von Teeblättern in verschiedenen Stadien der Entwicklung. Die Blätter von jungen je 4 Blätter tragenden Teezweigen wurden in der bei der Teeernte üblichen Weise gepflückt und die 4 verschieden weit entwickelten Blattproben, sowie die Zweige untersucht. Hiernach erfahren die Blätter mit vorschreitender Entw. eine Abnahme des Gehaltes an W., Rohprotein und Thein und eine Zunahme des Gehaltes an Ätherextrakt, Rohfaser und Tannin. Die Löslichkeit der organischen und anorganischen Substanzen zeigte

keine regelmäßige Veränderung. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 145—47. Oktober 1907.) MACH.

T. Katayama, *Über das Aroma des schwarzen Tees*. Die Verss. des Vfs. machen es sehr wahrscheinlich, daß die Entw. des Aromas auf die Wrkg. gewisser Enzyme, die in den Blättern von vornherein vorhanden sind, zurückzuführen ist. Oxydasen und Peroxydasen scheinen jedoch hieran nicht beteiligt zu sein.

Y. Kozai äußert in einer Nachschrift die Ansicht, daß wahrscheinlich ein spezielles Enzym ein in geringer Menge vorhandenes Glucosid spaltet, und daß ein Bestandteil dieses Glucosids nach O-Aufnahme das Tecaroma liefert. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 149—52. Oktober 1907.) MACH.

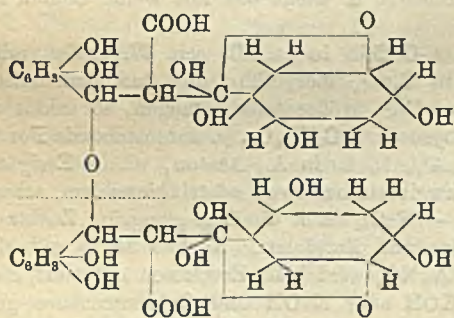
K. Gorter, *Beiträge zur Kenntnis des Kaffees*. Vf. weist nach, daß die *Kaffeegerbsäure* früherer Autoren (vgl. CAZENEUVE, HADDON, C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1458; C. 97. II. 351; KUNZ-KRAUSE, Arch. der Pharm. 231. 613; C. 97. II. 351; GRIEBEL: „Über den Kaffeegerbstoff“, Diss., München 1903 u. a.) kein einheitlicher chemischer Körper, sondern ein Gemisch von Chlorogensäure, Coffalsäure und anderen Substanzen ist. Den Hauptbestandteil sowohl des Liberia-, als auch des arabischen Kaffees bildet das *chlorogensaure Kali-Coffein*, $C_{48}H_{86}O_{19}N_2K_2 + 2H_2O = C_{32}H_{56}O_{19}K_2 \cdot (C_8H_{10}N_4O_2)_2 + 2H_2O$, das durch Perkolieren des gemahlten rohen Kaffees mit A. (D. 0,9) sich isolieren läßt. Es bildet fast weiße Prismen (aus 60—80%ig. A.), die bei 150° gelb, bei 225° braun werden; ll. in W., l. in Methylalkohol. Da das Coffein nur sehr schwer durch trockenes Chlf. der Doppelverb. entzogen wird, empfiehlt Vf. die Coffeinbest. im rohen Kaffee in folgender Weise auszuführen: 11 g sehr feingepulverter Kaffee werden mit 3 ccm W. durchfeuchtet und nach 1/2 Stunde während 3 Stunden im Soxhletapp. mit Chlf. extrahiert. Man dest. dann das Chlf. ab und zieht den aus Coffein und Fett bestehenden Rückstand mit h. W. aus. Das Fett wird über einem dichten Wattenspfropfen abfiltriert u. mit h. W. ausgewaschen, das das Coffein enthaltende Filtrat mit W. auf 55 ccm verdünnt u. 50 ccm dieser Lsg. viermal mit Chlf. ausgeschüttelt. Man destilliert aus einem tarierten Kölbchen u. wiegt das fast weiße Coffein nach vorherigem Trocknen bei 100°.

Werden 50 g chlorogensaures Kali-Coffein in ca. 200 ccm W. gelöst, mittels der berechneten Menge H_2SO_4 das K in K_2SO_4 übergeführt und durch wiederholtes Ausschütteln mit Chlf. das Coffein der Lsg. größtenteils entzogen, so erhält man die aus W. leicht zu reinigende *Chlorogensäure*, $C_{32}H_{56}O_{19}$ (s. untenstehende Formel); Nadeln, F. 206—207°, in W. zu ca. 4% l., ll. in A., Aceton, wl. in Essigäther, unl. in Ä., Chlf. u. CS_2 . Sie ist eine zweibasische S. von adstringierendem, schwach saurem Geschmack. $[\alpha]_D = -33,1^\circ$. — $FeCl_3$ färbt die Lsg. grasgrün; Zusatz von Sodalsg. verwandelt die Farbe in Blau und Rotviolett. Kochen der S. mit MnO_2 und verd. H_2SO_4 gibt Chinongeruch. $AgNO_3$ wird beim Erwärmen reduziert, Bromwasser entfärbt. Alkoh. Lsgg. von KOH oder NaOH und Chlorogensäure geben einen intensiv gelben Nd.; NH_3 färbt die wss. Lsg. der S. anfänglich gelb, später infolge Oxydation grün. Folgende Salze werden beschrieben: $C_{32}H_{56}O_{19}Ca + 6\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln (aus h. W.). — $C_{32}H_{56}O_{19}Mg + 5H_2O$, Prismen (aus verd. A.). — $C_{32}H_{56}O_{19}Zn + 5H_2O$, fast weiße Krystallaggregate (aus verd. A.). — $C_{32}H_{56}O_{19}Pb + 2H_2O$, glashelle Tafeln. — Basisches Bleisalz, $C_{32}H_{56}O_{19}Pb \cdot 2PbO$, gelb; färbt sich an der Luft oder beim Trocknen grünlich. — *Chlorogensaures Benzidin*, $C_{32}H_{56}O_{19} \cdot C_{12}H_{11}N_2$; Nadelchen (aus A.), F. 166° unter Zers. — Basisches Benzidinsalz, $C_{32}H_{56}O_{19} \cdot (C_{12}H_{11}N_2)_2 + 10H_2O$ (durch Lösen des normalen Benzidinsalzes in h. W.), Nadelchen (aus h. W.), F. 170—171° ohne Zers. — *Chlorogensaures Strychnin*, $(C_{32}H_{56}O_{19})_2 \cdot$

$(C_{21}H_{21}O_2N_3)_2 + 2H_2O$; Prismen (aus A.), F. 235° unter Zers. — *Chlorogensaures Anilin*, $C_{22}H_{20}O_{10} \cdot (C_6H_5NH_2)_2$, weiße Krystalle (aus W.), F. 174°.

Die Alkalisplaltung der Chlorogensäure ergibt Kaffeesäure u. Chinasäure nach folgender Gleichung: $C_{22}H_{20}O_{10} + H_2O = 2C_9H_8O_4 + 2C_7H_{12}O_6$. Man setzt zu einem Gemisch von 15 ccm KOH (D. 1,27) u. 20 ccm W., 7,5 g Chlorogensäure zu, verdünnt nach $\frac{1}{2}$ Stde. mit 25 ccm W. u. versetzt bis zur neutralen Rk. mit 20%ig. H_2SO_4 . Während die Kaffeesäure sofort zu krystallisieren beginnt und zwecks Reinigung ins Diacetylderivat übergeführt wird, läßt sich die Chinasäure aus dem bis zur Sirupdicke eingedampften Filtrat mittels ihres Zn-Salzes gewinnen. Die aus der *Diacetkaffeesäure*, $C_{18}H_{18}O_8$ (Nadelchen aus verd. A., F. 191–192°), durch Erwärmen mit verd. KOH und Ansäuern erhaltene *Kaffeesäure*, $C_9H_8O_4$, zeigt in Übereinstimmung mit den Angaben von BAMBERGER (Monatshefte f. Chemie 12. 444) den F. 194–195° (aus h. W.). [Nach KUNZ-KRAUSE u. GRIEBEL (l. c.) F. 198 bis 199°; HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1922) F. 213°; HAYDUCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2930; C. 1903. II. 887) F. 203–205°.] Verhält sich gegen $FeCl_3$ und Sodalg. analog der Chlorogensäure; $AgNO_3$ -Lsg. wird reduziert, Bleiacetat liefert eine citronengelbe Fällung, Barytsg. oder NH_3 Gelbfärbung der Lsg. — *Chinasäure*, $C_7H_{12}O_6$, monokline Prismen (aus W.), F. 162°. $AgNO_3$ -Lsg. wird beim Erwärmen reduziert, $HgCl_2$ -Lsg. nicht; mit Bleiessig entsteht weißes Präcipitat. — $(C_7H_{12}O_6)_2Zn$, weiße Krystalle (aus h. W. + A.). — $(C_7H_{12}O_6)_2Ca + 10H_2O$, Blättchen, die bei ca. 50° in ihrem Krystallwasser schm. — Triacetylchinid, $C_7H_7O_5 \cdot (C_2H_5O)_3$, Nadeln (aus h. 96%ig. A.), F. 133–134°.

Bei der Säurespaltung der Chlorogensäure findet zu ca. 70% Zers. unter CO_2 -Entw. statt, die restierenden 30% verwandeln sich in Kaffeesäure und Chinasäure. — Setzt man zu einem Gemisch von 15 Tropfen konz. H_2SO_4 und 25 ccm Essigsäureanhydrid 5 g Chlorogensäure allmählich hinzu, läßt die farblose Lsg. 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen u. gießt dann in die 10–20-fache Menge W., so erhält man die *Pentacetylhemichlorogensäure*, $C_{26}H_{25}O_{14} = C_{18}H_{18}O_6(C_2H_5O)_5$; coffeinähnliche Nadeln (aus Bzl. und verd. A.), F. 180,5–181°; sl. in Chlf., Phenol und Aceton, zll. in Ä., Eg., Bzl. etc. Bitterer Geschmack. (Die Benzoylierung der Chlorogensäure ergab keine krystallinischen Prodd.) Den Übergang der Chlorogen-



säure in Hemichlorogensäure interpretiert Vf. durch nebenstehende Strukturformel für die Chlorogensäure, wobei Spaltung längs der punktierten Linie unter H_2O -Aufnahme stattfindet. Der intermediär entstehende Körper gibt unter H_2O -Austritt aus 2 γ -ständigen OH-Gruppen die *Hemichlorogensäure*, $C_{16}H_{18}O_9$. Letztere wurde als *Anilinsalz*, $C_{16}H_{18}O_9 \cdot C_6H_5NH_2$ (Kochen in verd. alkoh. Lsg.), isoliert; Nadelchen (aus wenig Chlf.), F. 173°; sl.

in A. u. Essigäther, wl. in W., unl. in Ä. Gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ kräftige Grünfärbung. Pentacetylhemichlorogensäure gibt in alkoh. Lsg. mit Anilin *pentacetylhemichlorogensaures Anilin*, $C_{18}H_{18}O_9(C_2H_5O)_5C_6H_5NH_2$, Nadeln, F. 142–143°.

Bei Darst. des chlorogensauren Kalicoffeins aus den ersten Perkolaten des Kaffees läßt sich durch Vermischen mit dem gleichen Volumen 96%ig. A. eine schleimige Substanz fällen, die beim Behandeln mit 98%ig. Eg. und 96%ig. A. einen *Pektinstoff* liefert. Derselbe gibt bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure und bei der Hydrolyse neben Galaktose eine Pentose.

Vf. konnte bei der Verarbeitung von Liberiakaffee aus den Mutterlaugen des chlorogensauren Kalicoffeins nach vorheriger Abscheidung oben genannter Pektin-substanz noch eine neue krystallisierte Säure, die *Coffalsäure*, $C_{16}H_{14}O_{15}$, isolieren; farblose, rhombische Prismen (MOHR), F. 255° (aus verd. A.); swl. in h. W. und 96% ig. A., etwas leichter in h. verd. A., unl. in Bzl., Essigäther u. Xylol. Süßer Geschmack. Mol.-Gew. (durch Titration) 706. — Ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. und Fehlingsche Cu-Lsg. werden von einer verd. alkoh. Lsg. von coffalsaurem Na nicht reduziert, Bleiacetat + NH_3 gibt weiße, $CuSO_4$ amorphe, grüne Fällung. Ag-Salz, Nadelchen. Die Unters. der Coffalsäure, die mit SS., Alkalien u. a. *Isovaleriansäure* abspaltet, wird fortgesetzt.

Zum Schluß erwähnt Vf., daß in den Liberiakaffeebohnen ein *oxydasisches Ferment* vorkommt, das wahrscheinlich das Entstehen der Farbe dieser im frisch gepflückten Zustande fast farblosen Kaffeesorte bewirkt. Diese Oxydase gibt mit dem chlorogensaurem Kalicoffein Färbung. — Vf. hat festgestellt, daß weder die Chlorogen- noch die Coffalsäure beim Erhitzen mit Rohrzucker u. Coffein den Kaffeegeruch (vgl. auch E. ERDMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1846; C. 1902. II. 64) geben; die diesen Geruch bewirkende Verb. ist bisher nicht bekannt. Die Unters. wird fortgesetzt. (Bull. du Département de l'agricult. aux Indes Néerlandaises Nr. 15. 1907. 62 Seiten; LIEBIGS Ann. 358. 327—48.) VOLLAND.

G. Albo, *Die Fermente und die Keimfähigkeit der Körner*. Die Keimkraft der Körner steht mit ihrem Diastasegehalt in nahem Zusammenhang in der Weise, daß Körner mit hoher *Keimfähigkeit* viel *Diastase* enthalten, während alte, keim schwache Samen auch nur geringes diastatisches Vermögen besitzen. In nicht mehr keimfähigen Körnern ist nur noch wenig oder gar keine Diastase mehr nachweisbar. Im Ruhezustand der Körner ist ihr Diastasegehalt ein geringer. Keimfähigkeit u. diastatisches Vermögen werden gleichzeitig durch mehrstündiges Erwärmen der Körner in 90° h. W. vernichtet. Bei 30—35° vorsichtig getrocknete Körner haben noch volle Keimkraft und unveränderten Diastasegehalt, wenn sie nicht mehr als 10—14% W. enthielten, u. bewahren beide Eigenschaften nur wenig abgeschwächt, wenn man sie einige Minuten bei 100° oder —13° erhält. Einige Stunden in lauwarmes W. von 25° eingelegte Körner keimen schneller und verzuckern Stärke rascher. Temperatur, Licht und chemische Regenzen wirken auf Keimkraft und diastatisches Vermögen im gleichen Sinne. Körner, welche keine Enzyme mehr enthalten und keine hervorbringen können, sind nicht keimfähig, auch wenn sie sonst keine irgendwie nachweisbare Veränderung erlitten haben. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 45—52. 15/1. Univ. Messina.) MEISENHIMER.

Wilhelm Figdor, *Über den Einfluß des Lichtes auf die Keimung der Samen einiger Gesneriaceen*. Durch Verss. des Vfs. ist festgestellt worden, daß die Samen verschiedener Gattungen der Gesneriaceen (Streptocarpusarten, Naegelia amabilis Decne., Saintpaulia ionantha Wendl. und Sinningia Regina) behufs Keimung des Lichtes unbedingt bedürfen. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. 25. 582—85. 27/1. 1908. [20/12. 1907.] Wien. Biolog. Versuchsanstalt.) VOLLAND.

Alfred J. Ewart, *Die angebliche extracelluläre Photosynthese von Kohlensäure durch Chlorophyll*. Vf. kritisiert die Verss. von USHER u. PRIESTLEY (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 369—76. 78. Serie B. 318—27; C. 1906. I. 1441; 1906. II. 1851) und weist eine Reihe von Ungenauigkeiten nach. Vf. hält den Nachweis noch nicht für erbracht, daß die B. von Formaldehyd in getöteten Zellen oder extrahiertem Chlorophyll bei Einfluß des Lichtes von einer CO_2 -Zers. oder einer O-Bildung begleitet ist. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 30—36. 4/2. 1908.) BRAHM.

C. S. Sherrington, Strychnin und Reflexbehinderung der Skelettmuskeln. Nach den Darlegungen des Vfs. ist der Beugungsreflex die Summe einer Reflexerregung (+) und einer Reflexhemmung (—). Der hemmende (—) Teil der Reflexbewegung zeigt sich an den Streckmuskeln. Eingabe von Strychnin ändert den Beugungsreflex derart, daß die hemmende Phase des Streckmuskels in eine erregende umgewandelt wird und so der des Beugungsmuskels gleicht. Chloroform u. Äthernarkose können dem Streckmuskel seine normale hemmende Funktion am Beugungsreflex zurückgeben. (Journ. of Physiol. 36. 185—204, 29/11. 1907. Liverpool. Physiol. Lab.)

ABDERHALDEN.

Else Raubitschek, Erfahrungen über das Erepsin. Vf. kommt durch Verdauungsverss. an Peptonen und verschiedenen Eiweißarten unter Zugabe von getrockneter, pulverisierter Darmschleimhaut zur Überzeugung, daß ein spezifisches Darmferment existiert, welches aus Albumosen Aminosäuren abspaltet, natives Eiweiß hingegen nicht angreift. Das Ferment ist bereits in geringen Mengen wirksam und braucht zur maximalen Leistung ca. 6 Stunden, schwach alkal. Rk. u. Körpertemperatur. Zusatz verschiedener, die Darmwand in vivo passierender Substanzen (Blut, Galle, CaCl_2 , Na_2SO_4) bewirken weder Hemmung, noch Förderung der fermentativen Wirksamkeit. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 675—80. 21/12. 1907. Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.)

ABDERHALDEN.

Ivar Bang, Pepsin und Chymosin. Erwiderung an Herrn J. W. A. Gevin. Die Einwände GEWINs (cf. S. 477) sind nicht stichhaltig, und seine Veres. beweisen nicht, daß *Parachymosin* nicht ein vom Chymosin verschiedenes Enzym ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 359—62. 28/1. 1908. [24/12. 1907.] Lund.)

RONA.

Emil Aberhalden und Markus Guggenheim, Versuche über die Wirkungen der Tyrosinase aus *Russula delica* auf Tyrosin, tyrosinhaltige Polypeptide und einige andere Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen. Beim l-Tyrosin zeigte sich die Farbstoffbildung (Braun- und Schwarzfärbung) unter dem Einfluß der Oxydase unabhängig von der Gegenwart geringer Mengen ($1/100$ -n.) verschiedener einbasischer Aminosäuren (Glykokoll, Sarkosin, Alanin, Valin, Leucin, Prolin, Serin, Isoserin, Phenylalanin), während die zweibasischen (Asparagin- u. Glutaminsäure) (in $1/100$ -n. Lsg.) eine durch ihren Säurecharakter bedingte Hemmung der Oxydationswrkg. zeigen, die bei größeren Konzentrationen (N-Lsg.) sich auch bei den einbasischen Monoaminosäuren geltend macht. In gleicher Weise wirken Mineralsäuren und Alkalien auch in großer Verdünnung ($1/100$ -n.) stark hemmend. Das in der Natur nicht nachgewiesene d-Tyrosin wird bedeutend langsamer angegriffen. Der Einfluß der Tyrosinase auf andere aromatische Aminosäuren zeigt sich in oxydativen Färbungen bei Tryptophan und Oxytryptophan, auch Homogentisinsäure wird zu gefärbten Verbb. oxydiert, während Phenylalanin und Dijodtyrosin nicht verändert werden. *Tyrosinhaltige Polypeptide* werden alle durch die Oxydase intensiv gefärbt; deren Halogenacylverbb. u. Glycyldijod-l-tyrosin werden nicht beeinflusst. Die Färbung bedingt keine Spaltung (Änderung des optischen Drehungsvermögens); sie wird durch Zusatz verschiedener Aminosäuren, namentlich durch Prolin, sehr stark beeinflusst. Die grüne u. blaue Oxydationsfärbung beim Glycyl-l-tyrosin ist beständig in saurer, unbeständig in alkalischer Lsg. u. wird beim Kochen mit Mineralsäuren nicht verändert. Ähnliches Verhalten, auch gegen Aminosäuren (Prolin) zeigen die bei der fermentativen Oxydation des Phenols auftretenden Färbungen, die auch durch Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erhalten werden konnten, während es nicht gelang, durch Ozonisation wässriger Tyrosin- u. Glycyl-l-tyrosinlsgg. ähnliche Färbungen, wie durch das Ferment zu erzeugen.

Die oxydative Wrkg. der wss. Tyrosinaselg. nimmt beim Aufbewahren und

namentlich beim Schütteln sehr stark ab. Hefe- u. Pankreasferment zeigen ähnliche Empfindlichkeit gegen Schüttelversuche. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 331—53. 28/1. 1908. [26/12. 1907.] Berlin. Chem. Inst.)
ABDERHALDEN.

Wales H. Packard, *Die Wirkung der Kohlehydrate auf die Resistenz gegen Sauerstoffmangel*. Im Verfolg früherer Verss. (Amer. Journ. Physiol. 15. 30—41; C. 1906. I. 1032) konnte Vf. feststellen, daß nach Injektion von Maltose, Glucose und Lävulose in das Peritoneum von Fundulus heteroclitis eine erhöhte Resistenz gegen Sauerstoffmangel erzielt wird. Diese einfachen Zucker scheinen als Depolarisatoren bei der protoplasmatischen Respiration zu wirken. Eine Abnahme der Resistenz, die bei Fundulusembryonen beobachtet wurde, scheint dadurch bedingt zu sein, daß die Kohlehydrate in den Eiern aufgespeichert werden. (Amer. Journ. Physiol. 18. 164—80. 1/3. 1907. Woods Holl. Marine Biological Lab. und Biolog. Dep. des BRADLEY Polytechn. Inst. Peoria. Illinois.)
BRAHM.

F. S. Locke und O. Rosenheim, *Beiträge zur Physiologie des isolierten Herzens. Der Verbrauch von Glucose beim Säugetierherzmuskel*. Auf Grund der Beobachtung LOCKES (Journ. of Physiol. 18. 319 und 332), wonach Zusatz von Glucose zur Durchströmungsflüssigkeit (RINGERS Lösung) einen günstigen Einfluß auf die Funktionen des überlebenden Herzens ausübt, suchen Vf. durch die Verfolgung des *Schicksals der Glucose* eine Aufklärung über ihre Wirkungsweise zu erhalten. Zu diesem Zwecke wenden sie eine neue Durchströmungsmethode an, die eine automatische und kontinuierliche Durchströmung mit derselben RINGERSchen Glucoselsg. (NaCl 0,9%, KCl 0,042%, CaCl₂ 0,024%, NaHCO₃ 0,02%, Glucose bis zu 0,25%) gestattet. Dabei ergab sich, im Gegensatz zu Kontrollexperimenten ohne Herz, stets eine beträchtliche Abnahme (0,05 — 0,01 g) der zugesetzten Glucose. Diese Abnahme des Glucosegehaltes konnte weder durch die B. von Disacchariden in der Durchströmungsfl., noch durch Glykogenspeicherung im durchströmten Herzen genügend erklärt werden. Auch die Annahme eines einfachen Gärungsprozesses ist nicht zulässig, da ein glykolytisches Ferment nicht nachgewiesen werden konnte; auch zeigt sich eine mit Fermentwrkg. unvereinbare Abhängigkeit der Glucoseabnahme von der Gegenwart der Ca-, resp. der K-Ionen, die auch auf die Tätigkeit des überlebenden Herzens von wesentlichem Einfluß sind. Vf. glauben deshalb, daß das Verschwinden der Glucose an einen physiologischen Ernährungsvorgang gebunden ist, der in ähnlicher Weise wie im lebenden Organismus vor sich geht, und der in der Art seines Verlaufes durch die Gegenwart von Ca- und K-Ionen beträchtlich beeinflußt wird. Einige Verss. zeigen, daß die CO₂-Entwicklung während der Durchströmung im Zusammenhang mit dem Glucoseverbrauch steht. Milchsäure konnte als Oxydationsprod. der verschwundenen Glucose nach der Durchströmung nicht nachgewiesen werden. (Journ. of Physiol. 36. 205—20. 31/12. 1907. London. Physiol. Lab. King's College.)
ABDERHALDEN.

W. Völtz u. G. Yakuwa, *Über die Verwertung verschiedener Amidsubstanzen durch Carnivoren*. (Vgl. VÖLTZ, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 112. 413; C. 1906. II. 142.) Nach den Verss. der Vf. an Hunden bewirkte die Aufnahme eines Amidgemisches (*Asparagin, Ammoniumacetat, Acetamid, Glykokoll*), des Ammoniumacetats, des Acetamids und des Glykokolls eine Erhöhung der Resorption der N-haltigen Nährstoffe. Der N-Ansatz wurde nach der Aufnahme von Asparagin etwas verringert, resp. blieb durch die Asparaginzufuhr unbeeinflusst. Das Glykokoll vermochte irgendwelchen deutlichen Einfluß auf die N-Bilanz nicht auszuüben; das Acetamid bewirkte einen erheblichen N-Ansatz, und einen noch höheren das Ammoniumacetat. Der N-Ansatz bei der Verfütterung des Amidgemisches wurde von

dem Ammoniumacetat übertroffen. Demnach ist die Qualität der Amidsubstanzen von wesentlichem Einfluß auf den Stoffwechsel, und auch der Fleischfresser vermag seine N-Bilanzen unter ihrer Wrkg. günstiger zu gestalten. Zum Schlusse weisen Vf. einige Einwände von K. FRIEDLÄNDER (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1907. 283) als irrtümlich und haltlos zurück. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 117—49. 22/1. Berlin. Zootechn. Inst. der Kgl. landwirtsch. Hochschule.) ROMA.

Koloman Farkas, *Untersuchungen über den Einfluß des Tränkens und des Salzens des Futters auf die Veränderungen des Körpergewichtes und auf den Wassergehalt der Organe.* (Beitrag zur Frage der Fütterung und des Tränkens des Marktviehes.) Zur Beseitigung der beim Handel des Schlachtviehs nach Lebendgewicht durch das Füttern und Tränken vor dem Wägen entstehenden Differenzen stellte Vf. sehr ausgedehnte Versuchsreihen an. Es wurde die Gewichtsveränderung bei normaler einmaliger Fütterung und Tränkung, ferner die stündliche Gewichtszunahme bei übermäßigem Tränken, bei übermäßigem Tränken und gleichzeitiger NaCl-Gabe festgestellt. Auch der Einfluß des Durstens, des übermäßigen Tränkens mit gleichzeitiger NaCl-Fütterung auf das Gewicht und die chemische Zus. der einzelnen Organe, insbesondere des Fleisches und das Schlachtgewicht wurde in den Kreis der Unterss. gezogen. Es zeigte sich, daß die stündliche Körpergewichtszunahme annähernd die gleiche ist einerlei, ob die Tiere nur gefüttert, ob sie gefüttert u. getränkt wurden, oder ob sie nebenbei vorher auch noch NaCl erhielten. Die längere Zeit fortgesetzte Verabreichung großer Mengen NaCl neben Übertränken setzt den Wert des Fleisches erheblich herab. Das Übertränken allein übt auf den Wassergehalt der Organe keinen Einfluß aus. Der Grund für das Zustandekommen der aufschwemmenden Mast ist nach Ansicht des Vfs. nicht so sehr im großen Wassergehalt des Futters als vielmehr im gleichzeitigen Salzen zu suchen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Landw. Jahrb. 37. 51—105. 31/1. Budapest. Kgl. Ungar. Tierphysiolog. Versuchsstation.) BRAHM.

Arthur Scheunert, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung. I. Mitteilung. Die Verdauung von Cricetus frumentarius.* Als die wichtigsten Ergebnisse der Unterss. des Vfs. über die *Verdauung des Hamsters* sind die folgenden hervorzuheben. Der Hamsterspeichel enthält ein der Hauptmenge nach von der Parotis geliefertes, amylolytisches Enzym. Die Speicheldiastase des Hamsters wirkt am besten in neutraler Lsg.; $\frac{1}{10}$ ‰ ig. Milchsäure, $\frac{1}{100}$ ‰ ig. HCl beeinträchtigen, 1 ‰ ig. Milchsäure, $\frac{1}{10}$ ‰ ig. HCl hemmen die Rk. Bei 1 ‰ ig. u. 5 ‰ ig. Sodalsg. laufen geringe amylolytische Vorgänge noch ab. — Der Wassergehalt des Hamstermageninhaltes ist am niedrigsten im Vormagen, am höchsten im pylorischen Teil des Drüsenmagens. Abgesehen von den dicht am blinden Ende liegenden Inhaltsteilen des Vormagens, herrscht in den beiden ersten Verdauungsstunden im Vormagen neutrale Rk.; später reagiert der Vormagen sauer. Freie HCl tritt darin nicht auf. Der Drüsenmageninhalt reagiert von Anfang an sauer. HCl konnte darin erst nach 2-stdg. Verdauung nachgewiesen werden. Im Vormagen findet durch Speicheldiastase im Verein mit den Nahrungsmittelenzymen die Kohlehydratverdauung, im Drüsenmagen die Eiweißverdauung statt. Im Vormagen ist die Kohlehydratverdauung anfangs am kräftigsten, mit der Dauer der Verdauung sinkt sie langsam ab, um dann in der 4.—5. Verdauungsstunde unbedeutend zu werden. Parallel hiermit sinkt der Zuckergehalt von anfangs 6—7% im Verlauf von 4 bis 12 Stunden auf Spuren herab. Beide Vormagen stehen in engen Beziehungen zueinander und zum Verhalten des Säuregehaltes. Peptische Verdauung findet im Vormagen niemals statt, hingegen sind amylolytische Vorgänge im Drüsenmagen nie beobachtet worden. Dieser stellt lediglich den Ort der peptischen Verdauung

dar, die auch schon von Beginn der Verdauung an in erheblicher Weise abläuft und bis in die 7. Stunde unvermindert andauert. Die Fundusdrüsen Schleimhaut produziert trotz ihrer geringen Ausdehnung ein viel wirksameres, pepsinreicheres Sekret als die 2—3-mal größere Pylorusdrüsen Schleimhaut. Die Kardiadrüsenregion ist als Bildner geringer Mengen eines diastatischen Enzyms anzusehen. Über die mechanische Funktion des Hamstermagens cf. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 169—210. 22/1. Dresden. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Th. Brugsch und A. Schittenhelm, *Zur Frage der Herkunft der endogenen Harnsäure und ihre Beziehung zur Verdauung*. Vff. widerlegen die Ansicht HIRSCHSTEINS (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 57. 229; C. 1907. II. 1181), wonach die endogene Harnsäure mindestens zu 70% der Verdauungstätigkeit entstammt, u. deshalb auch bei purinfreier Eiweißnahrung im Harn auftritt. Sie bestätigen vielmehr die Anschauung, daß der Hauptanteil des endogenen Harnsäure-, resp. Purinwertes seine Quelle in dem durch den Lebensprozeß bedingten Zellzerfall des Organismus hat. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 761—68. 21/12. 1907. Berlin. II. med. Klinik der Kgl. Charité.) ABDERHALDEN.

F. Tangl, *Zur Kenntnis des Einflusses der Geschlechtsfunktionen auf den Stoffwechsel*. Durch Vers. an einem jungen Hengst konnte Vf. nachweisen, daß der Begattungsakt die Menge des Harnes und den N- und P-Umsatz des männlichen Tieres nicht beeinflusst. Während des Begattungsaktes werden Eiweißkörper u. P-reiche Verb. nicht in erhöhtem Maße zersetzt. Das Gesamtergebnis des Stoffwechsels wird durch den Begattungsakt nur durch die erhöhte Muskeltätigkeit beeinflusst. Nach Ansicht des Vf. ist die Darreichung eines besonders P-reichen Futters für den Deckhengst unberechtigt. (Landw. Jahrb. 37. 45—50. 31/1. 1908. Budapest. K. Ungar. tierphysiolog. Versuchsstat.) BRAHM.

Leonor Michaelis u. Peter Rona, *Untersuchungen über den parenteralen Eiweißstoffwechsel I*. Zwecks Studiums des parenteralen Eiweißstoffwechsels setzten Vff. eine Hündin (außer mit Fett und Kohlehydraten) mit Kuhmilch u. Fleisch in N-Gleichgewicht, ließen dann an einem Tage einen Teil der Milch fort u. injizierten der Hündin subcutan dafür die dem wegfallenden N entsprechende Menge reines Casein (HAMMARSTEN). Infolge der Caseininjektion war die N-Ausscheidung stets erheblich gestört, indem in den ersten 48 Stunden nach jeder Injektion, wohl infolge toxischen Eiweißzerfalles, die N-Ausscheidungen stark in die Höhe gingen. In unveränderter Form kam Casein nicht zur Ausscheidung; der Harn war auch stets eiweißfrei. — Die Unterss. zeigten auch außerdem, daß weibliche Tiere (Hunde, Meerschweinchen) mit noch funktionierender Milchdrüse auf die Caseininjektion mit bedeutender Anschwellung einer oder mehrerer Mammae reagierten. Die Anschwellungen fielen am 2. Tage nach der Injektion wieder zur Norm ab. — Die hiermit erwiesene Spezifität der Milchdrüse zu ihr von außen zugeführtem Casein, wie auch die Ausscheidung artfremden Caseins durch die Milchsäure ist aus verschiedenen Gesichtspunkten von Interesse. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 163—68. 22/1. Berlin. Bakt. u. Chem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

R. Fitz, C. L. Alsberg und L. J. Henderson, *Die Phosphorsäureausscheidung bei Kaninchen während der experimentellen Acidose*. Vf. versuchte an Kaninchen den experimentellen Nachweis, daß Säuregaben eine erhöhte P_2O_5 -Ausscheidung bewirken, der dann ein Fallen der P_2O_5 -Ausscheidung folgt. Die Tiere erhielten steigende Dosen 0,9%iger HCl. Die erhaltenen Resultate scheinen die Theorie zu stützen, daß die Phosphate im Organismus vorerst die Säuren neutralisieren und

deren Ausscheidung aus dem Körper bewirken. (Amer. Journ. Physiol. 18. 113 bis 122. 1/3. 1907. HARVARD Medical School. Biolog. Chem. Lab.) BRAHM.

Emil Abderhalden u. Karl Kautzsch, *Vergleichende Untersuchung über die Ausscheidung von Jod bei Verabreichung von Jodkalium und Sajodin*. Da Sajodin [Ca-Salz der Behensäure, $(C_{32}H_{42}O_3J)_2Ca$], weder von Steapsin, noch von Magensaft, noch von Pankreassaft + Darmsaft in nachweisbarer Menge gespalten wird, suchten Vf. nach Verfütterung von Sajodin durch Nachweis von Alkalijodiden in den Faeces eine Ausscheidung derartiger Verbb. durch die Darmwand zu konstatieren. Die Verss. ergaben, daß eine derartige Ausscheidung nicht stattfindet, sondern daß das Jod, nach vollständiger Resorption des Sajodins, im Urin nachgewiesen werden kann. Die Jodausscheidung im Urin erfolgt hierbei, im Gegensatz zur Jodausscheidung bei Verabreichung von Jodkali, sehr verzögert. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 716—19. 21/12. 1907. Berlin. Chem. Inst.) ABDERHALDEN.

Theodor Brugsch und Rahel Hirsch, *Über die Ausscheidung von Alanin durch den Harn*. Vf. halten, entgegen einer Kritik OPPENHEIMERS (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 273; C. 1907. II. 1256), ihre Befunde aufrecht, wonach die Assimilationsgrenze für d,l-Alanin im Hungerzustande weit niedriger liegt als bei normaler Ernährung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 947—48. 21/12. 1907.) ABDERHALDEN.

P. Ehrlich, *Das Leberglykogen des Frosches*. Angeregt durch die Mitteilung von E. PFLÜGER (S. 278) über das Glykogen der Winterschläfer, erinnert Vf. an frühere, von Prof. EINHORN unter seiner Leitung angestellte Verss., bei welchen gezeigt werden konnte, daß Hungerfrösche, die in reinem W. gehalten wurden, trotz des Hungers ihren Glykogengehalt bewahrten. Der Glykogengehalt nahm nicht im mindesten zu, wenn die Frösche lange Zeit in täglich zweimal gewechselter reiner Traubenzuckerlag. verweilten; dagegen verschwand derselbe, wenn der Traubenzuckerlag. ausprobierte Mengen von Säure zugeführt wurden, und steigerte sich erheblich, wenn die Tiere in soda-alkalischer Traubenzuckerlag. verweilten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 236. 22/1.) RONA.

Boris Liwitschitz, *Tachographische Untersuchungen über die Wirkungsweise kohlen säurehaltiger Solbäder*. Vf. stellt tachographisch (KRIESScher Flammentachograph) fest, daß das Herz durch kühle, kohlen saure Bäder primär zu verstärkter Tätigkeit angeregt wird, während kühle Süßwasserbäder keinen Einfluß auf die Herz t ä t i g k e i t ausüben. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 693—703. 21/12. 1907. Tübingen. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

Y. Fukuhara, *Über die toxischen und hämolysischen Wirkungen der Organautolysate*. Die durch Autolyse verschiedener Organe erhaltenen Prodd. enthalten ein hämolysisches Ferment, das von den Hämolysinen des Serums gänzlich verschieden ist. Im Gegensatz zu diesen ist es coctostabil, durch poröse Filter filtrierbar, alkohollöslich und zur Antikörperauslösung nicht befähigt. Neben dieser hämolysischen Wrkg. entfaltet das Organautolysat toxische Wrkgg., die auch dem frischen Organextrakt in analoger, wenn auch weniger wirksamer Weise zukommen. Sie bewirken erhebliche anatomische Veränderungen. Die Giftigkeit bleibt in den erhitzten Autolysaten, wenn auch in geschwächtem Zustande, erhalten. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 658—73. 21/12. 1907. Osaka (Japan). Patholog. Inst. der med. Akademie.) ABDERHALDEN.

J. Chevalier u. Alquier, *Wirkung der frischen Kolanuß auf die Arbeit*. Unter

dem Einfluß der frischen Kolanuß als alleinige Nahrung wächst bei einem Pferde die in der Zeiteinheit leistbare Arbeit, aber auf Kosten der Reservestoffe des Organismus. Die Kolanuß eignet sich nur während kurzer Perioden bei erhöhter Arbeitsleistung als Nahrungsmittel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 86—88. [13/1.*].) LÖB.

A. Desgrez und J. Chevalier, *Wirkung des Cholins auf den Blutdruck*. Bei intravenöser Injektion von Cholin in einer Dosis von 5 mg auf 1 kg Körpergewicht wird beim Hunde eine Erniedrigung des Blutdruckes bis um 5 cm Hg bewirkt. Dieselbe ist von kurzer Dauer; ihr folgt eine schwächere Erniedrigung von etwa 2 cm Hg, die einige Stunden anhält. Cholin wirkt dem *Adrenalin* entgegengesetzt. Man kann die beiden Substanzen so gemischt injizieren, daß ihre Wrkg. auf den Blutdruck sich nahezu aufhebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 89—91. [13/1.*].) LÖB.

G. Swirski, *Über die kombinierte Wirkung von Atropin und Morphin auf den Magendarmkanal hungernder Kaninchen*. Die Ergebnisse der Unters. waren die folgenden. Morphin. hydrochl. 0,005 g täglich einem hungernden Kaninchen subcutan injiziert, bringt nach 3—4tägigem Hunger keine Verlangsamung der Magenperistaltik hervor; die Verteilung des Magendarminaltes ist ähnlich der ohne Morphin hungernden Maulkorbkaninchen. Letzteres ist auch der Fall bei Verabreichung von Atropin. sulf. 0,05—0,1 g mehrmals täglich injiziert. Bei Kombination beider Mittel in den erwähnten Mengen tritt eine Verlangsamung der Magenperistaltik ein, wie sie bei den Morphin-Maulkorbkaninchen bei ca. zehnmal größerer Dosis beobachtet wird. Die Wrkg. beruht wahrscheinlich auf einer unter Mitwirkung des Atropins vor sich gehenden Abschwächung der Vagusimpulse. Nachdem die Magenperistaltik herabgesetzt worden war, tritt bei kleinen Morphinmengen mit Atropin eine Erregung des Splanchnicuszentrums ein. Bei größeren Morphingaben, 0,02 pro dosi bis zu 0,255 g in 4mal 24 Std. tritt eine Herabsetzung der Splanchnicuswirkung auf. Bei den Opiumalkaloiden scheint zwischen der narkotischen Wrkg. und der Herabsetzung der Magenperistaltik eine Beziehung zu bestehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 211—20. 22/1. Dorpat. Pharm. Inst. des Prof. LAWROW.) RONA.

G. von Bergmann und E. Savini, *Das hämolytische Hemmungsphänomen bei Phosphorvergiftung und anderen pathologischen Prozessen*. Vff. glauben, bewiesen zu haben, daß im Organismus phosphorvergifteter Tiere durch Selbstimmunisierung ein antihämolytischer Antikörper (Autoantihämolysin) entsteht. Sie stützen dadurch die Hypothese, daß bei verschiedenen Krankheiten (Lues, Urämie, Carcinom) infolge des pathologischen Vorganges im Organismus Antigene gebildet werden, welche die Entstehung von Antikörpern bedingen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 817—29. 21/12. 1907. Berlin. II. med. Klinik der Kgl. Charité.) ABDERH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. E. Purvis und W. A. B. Wilks, *Der Einfluß von Licht und von Kupfer auf die Gärung*. Nach KNY (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 1894. Heft 3) beeinflußt mäßig starkes Licht die Sprossung der Hefe nicht; nach LOHMANN (Inauguraldissertation Rostock 1896) wirkt Bogenlampenlicht sehr schädlich auf das Wachstum der Hefe, während direktes Sonnenlicht Agarkulturen in kurzer Zeit abtötet. Auch zerstreutes Tageslicht ist auf die Dauer nachteilig. — Die Vff. untersuchen die Wrkg. von Licht verschiedener Wellenlänge auf die Gärung (vergl. PURVIS und

WARWICK, Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 30; C. 1907. II. 621). Die Verss. wurden in Glasgefäßen oder in Kupferkesseln ausgeführt, deren eine Seite durch ein gewöhnliches, ein rotes oder ein mit Kupfersulfat gefülltes Glas gebildet war. Vor dieser Wand wurde eine starke weiße Lichtquelle aufgestellt. Zur Best. kamen das optische Drehungs- und das Reduktionsvermögen gegen alkal. CuSO_4 -Lsg., der N- und Säuregehalt der Lsg. und die D. des Destillats, sowie die Temperatursteigerung während der Gärung. Es wurde nicht unter den Bedingungen der Rein- kultur gearbeitet.

Auf die Gärung in Glasgefäßen übt das Licht keinen wahrnehmbaren Einfluß aus. In den Kupferkesseln dagegen ist eine beträchtliche Wrkg. zu erkennen, die aber eine indirekte sein dürfte. Das Licht, insbesondere blaues, schädigt nämlich die Bakterienentw. in der Gärflüssigkeit; infolgedessen entsteht weniger S., es geht also auch weniger Kupfer in Lsg.: Die Gärung schreitet daher im weißen, u. blauen Licht weiter vor, als im Dunkeln u. im roten Licht. Kupfer wirkt stets nachteilig auf die Gärung; der schädliche Einfluß macht sich in zuckerarmen Würzen mehr geltend als in zuckerreichen. Die Temperatur der Gärflüssigkeit ist im Dunkeln und im roten Licht meist etwas höher, als im blauen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 361—72. [25/11. 1907.] Cambridge. Chem. Lab. der Univ.)

MEISENHEIMER.

J. Größ, *Capillarisation des Hefezellsaftes*. Zerreibt man obergärige Preßhefe mit Glas bei Ggw. von Glycerin und bringt von der M. nach dem Verdünnen mit der dreifachen Menge W. $\frac{1}{2}$ ccm auf in einer Wasserstoffatmosphäre ausgespanntes Filtrierpapier, so entsteht eine Capillarisationszone von etwa 4 cm Radius. Wird diese auf ein mit Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid getränktes Filtrierpapier aufgelegt, so bildet sich eine innere violette Zone u. eine $\frac{1}{2}$ cm breite, rein weiße Randzone aus. Ähnlich erhält man mit Ursolaträat und H_2O_2 eine nur 1—2 mm breite, weiße Randzone, welche eine schieferfarbiges Feld umschließt; mit Guajac und H_2O_2 färbt sich die innere Zone hellblau, ohne H_2O_2 gar nicht an. H_2O_2 wird im ganzen Felde gespalten, am energiesten in der Randzone. Carminsäure + H_2O_2 + LiCO_3 färbt das innere Feld hellrot, die Randzone mißfarbig schwärzlich. Bringt man zerriebene Hefezellen in eine oxydierte Tetramethyl-p-phenylendiaminchloridlsg., so tritt von unten her Entfärbung ein. Zusatz von H_2O_2 stellt die Violett-färbung wieder her. Die obigen Färbungen werden offenbar durch die Ggw. einer *Oxydase* und *Peroxydase* veranlaßt. — Bei Verss. mit aneinanderstoßenden Doppelcapillarisationsfeldern aus Hefezellsaft einerseits und Parenchymzellsaft von Kartoffelknollen andererseits ergab sich, daß der letztere nur schwierig in die Zone des ersteren einzudringen scheint. — Ein Glycerinauszug aus Hefe enthält keine Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid violett färbende Oxydase, wohl aber in geringer Menge eine auf Ursol + H_2O_2 lebhaft wirkende Peroxydase. Wäscht man derartig vorbehandelte Hefe mit W., so gibt das Waschwasser die Violett-färbung mit dem Diaminsalz, aber keine Blaufärbung mit Guajac. Ein wss. Auszug der rückständigen Hefe (gewonnen durch 24-stdg. Stehen der Hefe mit Chlf.-Wasser) bläut Guajac + H_2O_2 und färbt Ursolaträat + H_2O_2 schieferfarben, aber nicht mehr das Diaminsalz violett, enthält also nur noch Peroxydase, keine Oxydase. — In der weißen Randzone ist eine H_2O_2 zerlegende (*Katalase*), aber keine S zu H_2S reduzierende Substanz vorhanden. Die hier wirksame *Hydrogenase* entfärbt auch Methylenblau und reduziert Tropäolin und Molybdänsäure, wenn ihre Wirksamkeit bei eintretender Gärung gesteigert wird; Zusatz von 10% NaCl hebt diese Wrkg. auf. (Wechschr. f. Brauerei 25. 66—68. 1/2.)

MEISENHEIMER.

F. Schönfeld u. W. Rommel, *Studium der Eigenschaften obergäriger Brauereihefen*. Zahlreiche verschiedene Rassen zeigten u. Mk. die für obergärige Hefen

typischen geraden Sproßäste, verteilten sich beim Anrühren mit W. milchig, nicht flockig wie Unterhefe und vergoren Raffinose nur sehr unvollständig. In 8%ig. Würze treten bereits nach 24 Stdn. die normalen Erscheinungen des obergärigen Auftriebs deutlich hervor. Die DD. der obergärigen Hefen waren im allgemeinen etwas höher als die untergärigen. Der durchschnittliche Eiweißgehalt betrug 63,9%, das Maximum 74,2%, der Aschengehalt 8,6, bzw. 9,8%. Die größte Haltbarkeit beim Lagern wies die Hefe B der Abteilung für Obergärung des Instituts auf, welche bei 25° erst nach 6 Tagen an der Oberfläche weich wurde. (Jahrb. der Vers.- und Lehranst. f. Brauerei in Berlin 10. 130—32. 604—20. [1907.]

MEISENHEIMER.

O. Schönfeld, *Studium der Bierpediokokken*. Bei dem Wachstum der *Pediokokken* spielt die Akklimatisation eine große Rolle; man kann dadurch anfangs schwer zu züchtende Arten in Krankheitsformen überführen. Auch die Formen unterliegen der Veränderung. Starke mechanische Bewegung, hervorgerufen durch Einleiten eines CO₂-Stromes, befördert das Wachstum u. die Virulenz außerordentlich. Manche Arten veranlassen eine Rotfärbung von Lagerbier, andere rufen Schleimbildung hervor, die meisten trüben das Bier stark infolge freischwebender Organismen. Eine mit Gasentw. verbundene Gärung rufen die untersuchten 40 *Pediokokken*stämme nicht hervor. Zur Isolierung und zum Nachweis von Schleimpediokokken eignet sich vorzüglich ammoniakalische Hefewassergelatine aus getrockneter Hefe; auch andere Methoden leisten häufig gute Dienste. Als Brutstätte der Schleimpediokokken ist Pferdedung und -harn erwiesen; die reinen Säurepediokokken entstammen wahrscheinlich in erster Linie der Gerste, dem Weizen u. dem Malz. (Jahrbuch der Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei zu Berlin 10. 69—72. 546 bis 559. [1907.]

MEISENHEIMER.

M. Gonnermann, *Über gallertbildende Bakterien*. Vf. beschreibt ausführlich gallertbildende Bakterien, die unter den Preßplatten der zweiten Saturation gallertartige Massen erzeugten. *Myxobacillus Betae* (Gon). Schlanke Stäbchen 0,3 μ dick, 2,3—4,5 μ lang, mit Anilinfarben leicht färbbar. Unbeweglich. Über Kulturen auf Gelatine, Agar, Glycerinagar, Traubenzuckeragar, Kartoffeln, Bouillon, Rübenscheiben, Saccharoselg. finden sich Angaben, ebenso über Gärung, Säurebildung, Einfluß der Temperatur und Sporenbildung. Ferner finden sich Beobachtungen über *Myxococcus Betae* (Gon) und *Pleunobacterium* (Gon) aus der Luft des Raumes isoliert, in dem die Pressen für die zweite Saturation aufgestellt waren. Eine Tafel nach mikroskopischen Bildern von A. THIERFELDER gezeichnet, ist beigegefügt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 36. 877—88. 3/2. 1908. [12/9. 1907.] Rostock.)

BRAHM.

Moussu u. Goupil, *Nachwirkung chlorierter Derivate von Bazillen*. Es zeigte sich, daß die mit Cl behandelten Tuberkelbazillen (cf. S. 545) bei subcutaner Einspritzung in längeren Intervallen ihre Giftigkeit fast verlieren und die Widerstandsfähigkeit des tierischen Organismus gegen virulente Tuberkelbazillen erhöhen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 44—45. [6/1.*].)

LÖB.

Medizinische Chemie.

Pierre Rosenthal und Albert Berthelot, *Über dauernde Anästhesie durch Mischungen von Sauerstoff und Äthylchlorid*. Ersetzt man das reine Chloräthyl durch Mischungen dieses Körpers mit Sauerstoff, so können an Tieren Narkosen von einstündiger Dauer ohne Zwischenfälle erzielt werden. Vf. hoffen, das Verf.

für die Chirurgie am Menschen verwertbar zu machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 43. [6/1.*]) LÖB.

Lucien Camus u. Maurice Nicloux, *Äthylchlorid im Blut während des Verlaufs der Anästhesie*. Chloräthyl dringt mit großer Geschwindigkeit in das Blut ein; seine Menge kann unter gewissen Bedingungen erheblich sein ohne Gefahr für den Organismus, weil seine Entfernung in äußerst kurzer Zeit möglich ist. Die Anästhesie mit Chloräthyl bildet bei der guten Wrkg. künstlicher Atmung in Intoxikationsfällen große Sicherheit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1437—39. [30/12.* 1907.]) LÖB.

A. Steyrer, *Über den Stoff- und Energieumsatz bei Fieber, Myxödem und Morbus Basedowii*. Die im PETTENKOFERSchen Apparate vorgenommenen Versuche gaben folgende Resultate. Bei Fieberkranken (Tuberkulinfieber) steigert sich der relative Stickstoffumsatz. Dabei verdrängen die Eiweißcalorien im Stoffwechsel stickstofffreies Material derart, daß die gesamte Calorienproduktion nicht gesteigert ist. Der Myxödemkranke zeichnet sich durch geringen Stickstoffumsatz aus, der bei Zufuhr von Schilddrüsenstoffen noch mehr zurückgeht, während dabei eine intensive Steigerung der Calorienproduktion von wesentlicher Bedeutung ist. Im Gegensatz hierzu zeigt der BASEDOW-Stoffwechsel eine, sowohl den Fett- als den Eiweißumsatz betreffende Erhöhung der Calorienproduktion, die Schwankungen, parallel der allgemeinen nervösen Erregung des Organismus, unterworfen ist. Nach Verfütterung von Schilddrüsenstoffen findet bei Morbus Basedowii zum Unterschied vom Myxödemstoffwechsel keine Steigerung der Calorienproduktion statt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 720—46. 21/12. 1907. Berlin. II. Med. Klinik.)

ABDERHALDEN.

H. G. Plimmer und J. D. Thomson, *Weitere Resultate über die experimentelle Behandlung von Trypanosomiasis bei Ratten*. Fortlaufender Bericht des Ausschusses der Royal Society. Von einer Anzahl Präparate (Atoxyl in Verbindung mit Kalomel, Quecksilbersuccinimid, Thiodin-, Thiosinaminäthyljodid, $C_6H_5SN_2J$, einer Antimonylverbindung des Glycins, Kaliumantimonyltartrat, Natriumantimonyltartrat, Natriumarsenyltartrat) erwies sich nach Verss. der Vff. mit Ratten das *Natriumantimonyltartrat* am wirksamsten gegen Tripanosome. Auch blieben Gewebsentzündungen und Störungen in den Nieren u. der Leber aus. 1%ige Lsgg. mit einem geringen Zusatz von Thymol oder Formalin versetzt, wurden benutzt. Die Wrkg. konnte schon nach einer halben Stunde nachgewiesen werden. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 1—10. 4/2. 1908. 28/10. 1907.)

BRAHM.

R. H. Aders Plimmer, *Natriumantimonyltartrat*. Vff. beschreibt die Darst. des Natriumantimonyltartrats, das 1842 zuerst von DUMAS u. PIRIA (LIEBIGS Ann. 44. 89) dargestellt wurde. 13 g saures Natriumtartrat werden mit 10 g Antimontrioxyd bis zur Lsg. gekocht, filtriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Auf Zusatz von Alkohol erstarrt die Masse. Letztere wird in dem doppelten Vol. heißen W. gelöst und A. bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Das Salz wird über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet und verliert dabei $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Die Verb. ist ll. in W. Die Lsg. reagiert sauer. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 11—12. 4/2.)

BRAHM.

Emil Starkenstein, *Über experimentell erzeugten Pulsus alternans*. Der Pulsus alternans, die Folgeerscheinung der durch vorhergehende Reizung bedingten Kontraktilitätsstörung des Herzens, kann durch *Glyoxylsäure* ebenso gut u. konstanter als durch die Stoffe der Digitalisreihe ausgelöst werden. Es empfiehlt sich, nach

den Verss. des Vf., für die Therapie eines bestehenden Pulsus alternans nicht Behandlung mit Digitalispräparaten, sondern Anwendung von Chinin u. Chloralhydrat. Ebenso wirkt *Chinin* antagonistisch bei Vergiftungen mit Stoffen der Digitalisreihe. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 681—92. 21/12. 1907. Prag. Pharmakolog. Inst. der Deutschen Univ.)
 ABDEHOLDEN.

Agrikulturchemie.

G. Daikuhara und T. Imaseki, Über das Verhalten von Nitraten in Sumpfböden. (Vgl. Bull. Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan 1. 23; C. 1906. I. 1798.) Laboratoriums- und Vegetationsverss. (Versuchspflanze: Sumpfreis) haben folgendes ergeben: Nitrate werden in Sumpfböden schnell zu Nitriten und später zu NH_3 und freiem N reduziert; die Menge des gebildeten freien N ist von der Art der denitrifizierenden Organismen und dem Gehalt des Bodens an l. organischen Substanzen abhängig. Nitrate, die mit für Mikroben leicht assimilierbaren organischen Substanzen, wie Glycerin, Na-Acetat, Stärke, frische Ölkuchen, frisches Stroh, angewandt werden, werden stark durch Denitrifikation zerstört, wobei der größte Teil als freier N verloren geht. Der große Verlust an N durch Denitrifikation, die starke B. von Nitriten und die durch die unerläßliche Bewässerung des Bodens leicht herbeigeführte Versickerung von Nitraten machen die Nitrate für die Düngung von Sumpfpflanzen wenig geeignet. In der Oberkrume trockener Ackerböden wird die Denitrifikation und die B. von Nitrit, wenn organische Beidünger nicht gegeben werden, nicht begünstigt, doch kann im Untergrund ziemlich ausgedehnte Reduktion eintreten. Bei großer Feuchtigkeit kann jedoch auch in der Oberkrume Denitrifikation stattfinden und im Untergrund die Reduktion so energisch verlaufen, daß die angewandten Nitrate in wenigen Wochen reduziert sind; beides tritt besonders dann ein, wenn zugleich viel organischer Dünger gegeben wurde. Für Mikroben leicht assimilierbare organische Stoffe, frisches Stroh und frische Rapskuchen begünstigen die *Denitrifikation* viel stärker, als wenn diese organischen Stoffe in gut verrottetem Zustande gegeben werden. Die Annahme, daß Sumpfpflanzen nicht genügend Zucker in ihren Blättern aufspeichern, um den aufgenommenen Nitrat-N in Protein zu verwandeln (vgl. NAGAOKA, Bull. College of Agric. Tokyo 6. 239; C. 1904. II. 1430), erwies sich als nicht zutreffend. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 7—36. Oktober 1907.)
 MACH.

G. Daikuhara, Über Düngung mit Magnesiumsulfat. (Vgl. Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. 23; C. 1906. I. 1798; MAKI u. TANAKA, Bull. College of Agric. Tokyo 7. 61; C. 1906. II. 548 u. NAKAMURA, Landw. Jahrb. 34. 141; C. 1905. I. 895.) Nach vergleichenden Verss. auf einem mit gelöschtem Kalk überkalkten, humosen Lehm Boden mit Gerste war das kristallinische Sulfat die wirksamste Mg-Verb. zur Regelung des Kalkfaktors. Das Salz wirkte am besten als Kopfdüngung in alljährlichen kleinen Gaben. Der Wrkg. von 100 Tln. feingepulverten Magnesiums kam die von 1 Tl. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, als Kopfdüngung gegeben, und von 10 Tln. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wenn sie mit dem Boden gemischt wurden, gleich. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 81—86. Oktober 1907.)
 MACH.

G. Daikuhara, Über den Einfluß der Löslichkeit auf die Ausnutzbarkeit. Bei Sandkulturen mit Gerste (s. vorsteh. Ref.) wurde gefunden, daß die zur Regelung des Kalkfaktors nötige MgO-Menge, als $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gegeben, bei Ggw. von CaO als Carbonat, so klein ist, daß das beste Verhältnis von CaO: MgO wie 60:1 wird, während in Wasserkulturen bei Anwendung von Ca und Mg als Nitrat das beste

Verhältnis für Gramineen zwischen 1 : 1 und 2 : 1 liegt. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 87—91. Oktober 1907.) MACH.

G. Daikuhara, *Sind Böden mit einem Gehalt von weniger als 0,02% SO_3 verteilt mit Sulfaten zu düngen?* Die an 3 Böden mit 0,01—0,016% SO_3 durchgeführten Topfverss. haben ergeben, daß der Bedarf von Gerstenpflanzen an S durch die vorhandene SO_3 -Menge vollständig gedeckt war. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 135—43. Oktober 1907.) MACH.

S. Uchiyama, *Über die Düngewirkung von Calciumcyanamid unter verschiedenen Bedingungen.* Nach den vom Vf. durchgeführten Verss. ist die Düngewrkg. des Kalkstickstoffs sehr von der Rk. der anderen Düngestoffe abhängig; sie ist am höchsten, wenn die Gesamtreaktion des Bodens nahezu neutral ist. Das gleiche gilt für die Wrkg. des Ammoniumsulfats, das neben Natriumphosphat besser wirkt als neben Superphosphat. Unter günstigen Bedingungen kommt die Düngewrkg. des Kalkstickstoffs der des Ammoniumsulfats gleich, das jedoch besser wirkt, wenn nur geringe N-Gaben angewendet werden. Auf sandigen Böden war der Kalkstickstoff dem Ammoniumsulfat weit mehr unterlegen als auf lehmigen Böden. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 93—104. Oktober 1907.) MACH.

S. Uchiyama, *Einige Beobachtungen über die Düngung mit Knochenmehl.* Bei Sandkulturen mit Gerste drückte Magnesit wie Kalkstein die Ausnutzbarkeit des Knochenmehles herab; das Verhältnis $CaO : MgO = 2 : 1$ erniedrigte den Ertrag mehr als das Verhältnis 1 : 1. Gips, in ziemlich reichlicher Menge gegeben, wirkte sehr günstig. Bei Ggw. von $NaNO_3$ wurde die Phosphorsäure des Knochenmehles nicht so gut ausgenutzt wie in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$. K_2CO_3 erniedrigte den Ertrag stark, doch war nicht zu entscheiden, ob der Ersatz des Ammoniumnitrats durch $NaNO_3$ oder die durch K_2CO_3 gesteigerte alkal. Rk. die Ursache war. Die Pflanzen zeigten bei Düngung mit Gips ein tieferes Grün, als wenn Carbonate gegeben wurden; es scheint daher auch die B. des Chlorophylls beeinflußt zu werden. Bei Topfverss. auf Sandböden ließen sich größere Unterschiede in der Wrkg. des Knochenmehl- P_2O_5 (N als Nitrat gegeben) nicht erkennen, wenn K_2O als Sulfat oder als Carbonat angewandt wurde. Wie besondere Verss. ergaben, wirkt Kaliumcarbonat lösend auf Knochenmehl und Knochenasche, so daß die wegen der Alkalinität unzweifelhaft vorhandene schädigende Wrkg. des K_2CO_3 durch seine chemische Einw. auf das Knochenmehl (B. von Kaliumphosphat u. $CaCO_3$) aufgewogen wird. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 105—20. Okt. 1907.) MACH.

S. Uchiyama, *Einfluß von Reizwirkung äußernden Verbindungen auf die Ernten unter verschiedenen Bedingungen.* Aus den Ergebnissen ausgedehnter Feld- und Vegetationsverss. leitet Vf. folgendes ab: Mangan sowohl wie Eisen wirken anreizend auf die Entw. der Pflanzen. Die verschiedenen Pflanzenarten sind verschieden empfindlich. Zuweilen übt die gleichzeitige Anwendung von Mn- u. Fe-Salzen einen günstigeren Einfluß aus, als die Einzelanwendung. Im allgemeinen wirkte $MnSO_4$ besser als $FeSO_4$. Die Reizwrkg. des Mn hängt stark vom Charakter des Bodens und von der Anwendungsweise ab; es wirkt im allgemeinen als Kopfdünger besser wie in Mischung mit der Düngung. Auch die Natur des Düngergemisches ist von Einfluß; bei neutral oder nahezu neutral reagierenden Gemischen ist die Reizwrkg. eine viel bessere wie bei alkal. oder sauer reagierenden. Im allgemeinen war eine Gabe von 20—50 kg $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ für 1 ha genügend.

Auch gegen die Anwendung von Kaliumjodid u. Natriumfluorid sind die verschiedenen Pflanzenarten verschieden empfindlich. Meistens waren 25—500 g KJ,

bewz. 100—1000 g NaF auf 1 ha die geeigneten Gaben. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 37—79. Okt. 1907.) MACH.

T. Imaseki, *Über den Anbau von Astragalus Lotoides*. Die in Japan in Aufnahme kommende Kultur dieser „Genge“ genannten Leguminose als Gründungspflanze auf Sumpfreisfeldern veranlaßte Verss. über den Einfluß einer Impfung der Saat mit einer Reinkultur der Knöllchenbakterien dieser Pflanze. Die Impfung der Saat rief in der Tat, besonders bei gleichzeitiger Düngung mit P_2O_5 u. K_2O , starke Ertragssteigerung hervor. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 121—23. Okt. 1907.) MACH.

T. Imaseki, *Über den Ertrag von Polygonum Tinctorium unter verschiedenen Bedingungen*. Topfverss. auf einem humosen u. einem sandigen Lehmboden haben ergeben, daß der Ertrag dieser für die Indigoproduktion in Japan wichtigen Pflanze durch das Verhältnis von CaO zu MgO im Boden erheblich beeinflußt wird, und daß das Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1 besser wirkt als 3 : 1, wenn der Kalk als gelöschter Kalk oder als $CaCO_3$ gegeben wird. Bei CaO-Düngung in Form von Gips gibt auch das Verhältnis 3 : 1 gute Resultate. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 125—28. Okt. 1907.) MACH.

M. Nakamura, *Über das günstigste Verhältnis von Kalk zu Magnesia für den Maulbeerbaum*. Im Einklang mit früheren Befunden ASOS (Bull. College of Agric. Tokyo 5. 495; C. 1903. II. 680) ist Vf. bei Topfverss. zu dem Ergebnis gelangt, daß für den Maulbeerbaum das beste Verhältnis von CaO : $MgO = 3 : 1$ ist. (Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Japan 1. Nr. 2. 129—33. Okt. 1907.) MACH.

Franz Tangl u. Stephan Weiser, *Über den Nährwert verschiedener Ausreuter*. Vff. untersuchten eine Anzahl von Rückständen der Kleesamen u. Luzernereinigung, die, infolge der verschärften Vorschriften in bezug auf die Anwesenheit von Klee-seide, in großen Mengen sich ansammeln u. eigentlich auf Anordnung des Ackerbau-ministeriums zu vernichten sind. Über Gewinnung und botanische und chemische Zus. finden sich ausführliche Angaben, ferner Resultate von Fütterungsverss. an Schafen, Schweinen u. Ochsen, aus denen hervorgeht, daß sich die Ausreutermehle am besten als Mastfutter für Ochsen eignen. In besonderen Tabellen finden sich die chemische Zus. der Trockensubstanz, die verdaulichen Nährstoffe u. die Stärkewerte der untersuchten 5 Ausreuter. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Landw. Jahrb. 37. 106—29. 31/1. Budapest. K. ungar. tierphysiolog. Versuchsstation.) BRAHM.

Stephan Weiser u. Arthur Zaitschek, *Fütterungsversuche mit Melasse*. Auf Grund von Verss., bis zu welcher Grenze man bei Ochsen bei einem eiweißreichen Futter die Melassemenge erhöhen kann, und wie groß bei schweren Arbeitspferden die maximale, zuverlässige Melassemenge ist, durch welche konzentrierte Futtermittel mit Vorteil ersetzt werden können, schließen Vff., daß die eiweißsparende Wrkg. der Melasse bei Ochsen in erster Linie auf ihrem Kohlehydratgehalt beruht. Möglicherweise haben aber auch die Amidverb. der Melasse den N-Ansatz befördert. Vff. verfütterten mit bestem Erfolge 8 kg Melasse auf 1000 kg Lebendgewicht im Gegensatz zu den bisherigen Angaben, die 6 kg nicht überschritten. Bei schwer arbeitenden Pferden wurde Melasse sehr zuträglich gefunden. 4 kg auf 1000 kg Lebendgewicht wurden ausgezeichnet vertragen. Selbst bei langer Fütterung beeinträchtigt die Melassegaben, die bis 5,5 kg gesteigert wurden, nicht im geringsten das Wohlbefinden und die Leistungsfähigkeit der Pferde. Ein Übelstand

besteht nur darin, daß die größeren Melassemengen das Futter zu klebrig machen. (Landw. Jahrb. 37. 130—49. 31/1. Budapest. K. ungar. tierphysiolog. Versuchstation.)
BRAHM.

A. Zaitschek, Über das Blutmehl. Vf. stellte mit einem von der Deutschen Blutverwertungsgesellschaft Leipzig auf dem Schlachthofe Budapests hergestellten Blutmehl *Fütterungsversuche* an Schweinen an, die ergaben, daß dasselbe in der Mast wachsender Schweine mit sehr gutem Erfolge verwendbar ist, u. zwar um so mehr, da in diesem nach N-Prozenten gehandelten Futtermittel der Marktpreis von 1 kg verdaulichen Proteins in der Regel geringer ist, als in den übrigen Futtermitteln. Die Zus. war nachstehende: W. 16,28%, organische Substanz 81,30%, Asche 2,42%. Rohprotein 80,69%. Reinprotein 78,70%, Rohfett 0,25%. Energie in 100 g 483,0 Calorien. (Landw. Jahrb. 37. 172—80. 31/1. Budapest. K. ungar. tierphysiolog. Versuchstation.)
BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

I. Ssamoilow, Die Pseudomorphosen nach der Spaltbarkeit. Vf. beschreibt mehrere Pseudomorphosen, bei denen sich die gute Spaltbarkeit des ursprünglichen Minerals erhalten hat (Cerussit nach Zinkblende u. nach Galenit, Quarz nach Zinkblende etc.). Vielleicht ist diese Beobachtung für verschiedene, regelmäßig Gitterstruktur zeigende Mineralien bedeutungsvoll. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 6—8. 1/1. Moskau.)
HAZARD.

Georg Wulff, Über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen. Eine Antwort auf die Ausstellungen, welche WYROUBOW (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 94; C. 1907. II. 625) an Vfs. Monographie (Ztschr. f. Krystallogr. 42. 558; C. 1907. I. 497) veröffentlicht hat. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 282—89. Okt.-Nov. 1907.)
HAZARD.

G. Wyrubow, Einige Worte zu den Beobachtungen des Herrn G. Wulff. Rückantwort auf die vorstehend zitierte Antwort. (Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 289—90. Okt.-Nov. 1907.)
HAZARD.

B. Nacken, Über die umkehrbare Umwandlung des Kryoliths. Ein ungefähr einer Prismenfläche parallel orientierter Schliff ändert beim Erwärmen zunächst nur seine Interferenzfarben, wird aber zwischen 550 und 570° einfach brechend, worauf beim Abkühlen zwischen 560 und 550° der umgekehrte Vorgang stattfindet. Beim Schmelzen sublimiert AlF_3 , so daß aus der Schmelze nicht reiner Kryolith, sondern eine an AlF_3 ärmere Mischung sich abkühlt, die zwischen 995 u. ca. 880° fest wird, bei 564° beginnt die Umwandlung u. ist bei 553° beendet, wie ein entsprechender Knick auf der Abkühlungskurve zeigt. Die Abkühlungskurven von Mischungen mit mehr als 75 Mol.-% NaF haben eine jener Kurve ähnliche Gestalt. Mit abnehmendem *Natriumfluoridgehalt* rückt der obere E. herunter, der untere wird stetig bei 874°. Am ausgeprägtesten ist der letztere, wenn im eutektischen Punkt der Beginn der Erstarrung bis auf 874° gesunken ist, dann liegt die Konzentration 10—15 Mol.-% AlF_3 vor. Umgekehrt rückt bei wachsendem NaF -Gehalt die Erstarrungstemperatur bis 995° hinauf u. sinkt die Dauer der eutektischen Kristallisation bis auf Null. Nach den Umwandlungsvorgängen liefert das System $\text{NaF}-3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ einen Erstarrungstypus für beschränkte Mischbarkeit. Auf den Abkühlungskurven der NaF -reichen Mischungen tritt bei 553° ein Haltepunkt auf, unterhalb desselben existieren nur Konglomerate aus NaF u. monoklinem Kryolith,

Mischbarkeit scheint zu fehlen. Mischungen mit mehr als 25 Mol.-% AlF_3 konnten wegen starker Sublimation nicht untersucht werden. Nach alledem liegt die umkehrbare Zustandsänderung des Kryoliths bei ca. 570° , dabei wird die monokline Modifikation regulär. Diese mischt sich mit NaF , die monokline nicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 38–40. 15/1. Göttingen.) HAZARD.

O. Mügge, *Über einige Demonstrationsversuche an Leucit, Kryolith, Perowskit, Gadolinit, Quarz und Quarzglas mit dem Lehmannschen Erhitzungsmikroskop*. Vf. schützt das Instrument nicht durch Wasserkammern, sondern mit einer Platte von Quarzglas, fertigt auch daraus oder aus Platindrahtnetz die Objektträger u. beobachtet so noch das Schmelzen des Oligoklases. Beim *Leucit* wird das Isotropwerden demonstriert, doch verschwinden die Spuren der erst vorhandenen Lamellen nicht ganz, was vielleicht auf orientierte Stellung der niedriger symmetrischen Modifikation zur regulären hindeutet. — *Kryolith* wird plötzlich isotrop, die Umwandlung ist reversibel, aus dem Schmelzfuß erhält man schneesternähnliche, isotrope Kristallskelette, doch wird bald die ganze M. trüb. — Beim *Perowskit* wurde erhebliche Änderung der Doppelbrechung konstatiert. — *Gadolinit* in amorphen Stücken läßt von den Rändern und von Sprüngen aus die Entglasung gut erkennen. — *Quarzplättchen* parallel der optischen Achse lassen sich auf dem Platinnetz meist wiederholt in β -Quarz umwandeln. — *Quarzglas* enthält meist noch scharf umgrenzte Splitter von Quarz, um die sich infolge von Spannungen lebhaft Interferenzfarben zeigen. Die Doppelbrechung verschwindet in einer kräftigen Gebläseflamme und kehrt beim Abkühlen zurück. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 34–38. 15/1. Königsberg i. Pr.) HAZARD.

L. Milch, *Über den Kaolinit von der National Belle Mine bei Silverton, Colorado*. Zahlreiche sorgfältige Beobachtungen sprechen für das monokline System auch dieses Kaolinitis, das REUSCH angezweifelt, KASAI aber (Inaug.-Diss. München 1896) bereits nachzuweisen gesucht hat. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 1–3. 1/1. Greifswald.) HAZARD.

Waldemar T. Schaller, *Notiz über Powellit und Molybdit*. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 71–75. — C. 1908. I. 62.) ETZOLD.

Robert Fluhr, *Die Eisenerzlagerstätten Württembergs*. Eine geologisch-bergwirtschaftliche Studie der Brauneisensteingänge im Buntsandstein u. der besonders wichtigen oolithischen Toneisensteine des braunen Jura β . Analysen, zahlreiche Literaturangaben u. ein historischer Rückblick sind beigegeben. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 1–23. 27/1.) ETZOLD.

W. Maucher, *Die Erzlagerstätte von Tsumeb im Otavibeizirk im Norden Deutsch-Südwestafrikas*. Die Lagerstätte befindet sich in devonischem Kalkstein, besteht im liegenden Teil aus dolomitisch-letigen Erzmassen, während besonders in der Mitte und im Osten im Hangenden sich ein sandsteinartiger Körper dazwischen schiebt u. ist namentlich reich auf der Grenze zwischen Dolomit u. Sandstein. Die Erze sind teils primäre sulfidische, teils oxydische, teils auch noch weiter veränderte. Im Osten herrschen bleireiche, im Westen Kupfererze vor. Bleiglanz, Kupferglanz, Enargit, Stibioluzonit und Zinkblende sind die wichtigsten primären Erze. Vf. rechnet die Lagerstätte zu den magmatischen Ausscheidungen und stellt derselben namentlich auch in bezug auf die Verhüttung ein günstiges Prognostikon. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 24–32. 27/1. Freiberg.) ETZOLD.

Rudolf Delkeskamp, *Das Kupfererzvorkommen zu Riparbella (Cecina) in der Toskana*. In unregelmäßiger Weise vergesellschaftet treten Serpentin (mit u. ohne Diallag), Diabas u. Gabbro (Eufotide) auf, wobei ursprünglich der Serpentin das Liegende gebildet zu haben scheint. Das Erz (namentlich Kupferkies) hat sich in Zersetzungszone, die lokal aus den genannten drei Gesteinen bestehenden Reibungsbrünnen ähneln, in wechsellösender Weise angereichert. Mehrere Kupferkies- und Buntkupfererzanalysen sind beigegeben. Zum Vergleich werden ähnliche italienische Erzlagerstätten kurz geschildert. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 393—437. 28/12. 1907.)

ETZOLD.

C. H. Warren, *Beiträge zur Geologie von Rhode Island. Petrographie und Mineralogie des Iron Mine Hill, Cumberland*. Die Gemengteile des Cumberlandit (Rhodose) werden eingehend beschrieben. Der Feldspat ist Ab_1An_1 bis Ab_3An_4 , der Olivin *Hyalosiderit* mit der Zus. 1 u. D^{90} . 3,728, das Erz bildet ein Netzwerk durch das Gestein u. besteht hauptsächlich aus einer innigen Verwachsung von Magnetit u. Ilmenit, mit denen als letzter Gemengteil schließlich Spinell (Pleonast) verbunden ist. Zunächst scheinen sich die Feldspate ausgeschieden zu haben und randlich wieder angegriffen worden zu sein, als die 85% des Gausen ausmachenden Olivine u. Erze fest wurden. Die Analyse führt auf die mineralische Zus. 0,56 Orthoklas, 9,23 Labrador (Ab_3An_4), 46,08 Olivin (Hyalosiderit), 20,65 Magnetit, 18,63 Ilmenit, 3,55 Spinell, 1,15 Sulfide. Intensive Umwandlungsvorgänge haben zu einem chloritischen und einem aktinolithischen Typus von metamorphen Gesteinen geführt, bezüglich deren Beschreibung auf das Original verwiesen sei. Von Klüftmineralien seien *Aktinolith* (Analyse 2), *Klinochlor* u. *Hortonolith* (Analyse 3 u. 4, D^{90} . 4,054) genannt. — Bei der Analyse des Cumberlandits (siehe im Original) macht der hohe *Ti-Gehalt* Schwierigkeit, Vf. erzielte mit folgender von *FAY* angegebener Methode ausgezeichnete Erfolge und empfiehlt besonders genaue Beobachtung der Einzelheiten: 0,4—0,6 g des Erzes werden mit dem 6—8fachen Gewicht Natriumcarbonat geschmolzen und die in h. W. erhaltene Lsg. filtriert. Der Rückstand wird mit 25 ccm Natriumcarbonatlsg. gekocht u. das auf dem Filter verbleibende wiederholt mit verd. Natriumcarbonatlsg. ausgewaschen. Hierauf wird das Filter mit dem Rückstand im Platintiegel bei niedriger Temperatur verascht u. der Rückstand mit der 12—15fachen Menge trocknen Kaliumdisulfats $\frac{1}{2}$ Stunde geschmolzen, wobei die Temperatur so niedrig gehalten wird, daß S-Dämpfe nur beim Heben des Deckels aufsteigen. Hierauf wird die mit dem Platindraht vom Tiegel gelöste Schmelze so lange in 200 ccm k. W. mit 100 ccm schwefeliger S. gehangen, bis sich in der Kälte alles gelöst hat. Nun wird, falls es nötig ist, filtriert, zur Lsg. 125 ccm Essigsäure gebracht und auf 800 ccm verdünnt. Dann fügt man 20 ccm Natriumacetat, in wenig W. gelöst, zu, und kocht 3—5 Min. lang, nachdem man kurz vor Erreichen des Siedepunktes noch 25 ccm schwefelige S. hinzugebracht hat. Nach halbtäg. Stehenlassen in der Wärme wird mittels einer Röhre durch ein 9 cm-Papier filtriert und der Rückstand mit 5% ig. Essigsäure ausgewaschen, bis das meiste Sulfat entfernt ist. Dann wird das Papier verascht und der Rückstand erneut mit Kalium-

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Unl.
1.	37,16	0,07	—	0,12	31,38	0,40	Sp.	31,16	—	—	—	—
2.	56,00	Sp.	1,00	0,10	7,14	0,10	14,03	20,52	Sp.	0,50	0,80	0,34
3.	33,27	Sp.	—	0,37	49,32	1,50	—	16,08	—	—	nicht best.	—
4.	33,94	—	—	—	47,32	4,32	—	13,74	—	—	0,48	—

disulfat geschmolzen. Man verfährt genau wie vorher, wäscht sorgfältig aus, glüht schließlich und wiegt den Rückstand als TiO₂. In dem nach dieser Methode er-

mittelten TiO_2 , fand sich nur 0,01 Fe. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 12 bis 38. Jan. Boston [Mass.]) ETZOLD.

O. Mügge, *Sandstein mit Flußspatzement*. Das noch nicht bei Sandsteinen beobachtete Flußspatzement wurde an einem nordischen Geschiebe nachgewiesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 33—34. 15/1. Königsberg i. Pr.) HAZARD.

H. Potonié, *Eine Klassifikation der Kaustobiolithe*. Vf. teilt die Kaustobiolithe in 1. Sapropel-(Faulschwamm-)Bildungen, 2. Humusbildungen, 3. Liptobiolithe. Das Wesentliche über diese verschiedenen Gebilde ist bereits in Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 180; C. 1907. II. 555 enthalten. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin. 1908. 154—65. [6/2.*] Berlin.) ETZOLD.

H. Potonié, *Über recente allochthone Humusbildungen*. Vf. konnte am Bodensee und in den Kalkalpen feststellen, daß sowohl frische, wie bereits zersetzte Pflanzenreste gewandert sind und sich an sekundärer Stelle angehäuft haben (Schwemmhumus und Schlammhumus). Er betont aber, daß solche Fälle von Allochthonie gegenüber der Unmasse autochthoner Bildungen in den Mooren gar nicht ins Gewicht fallen, und daß das bei den fossilen Kohlen ganz ebenso der Fall ist. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 48—57. [16/1.*] Berlin.) ETZOLD.

Edwin E. Howell, *Beschreibung des Williamstownmeteoriten*. Das mittelkörnige, oktaedrische Eisen wiegt 31 kg und hat D. 8,1. TASSIN wies Kamazit, Taenit, Plessit, Troilitkugeln (teilweise mit Schreibersitumrandung) nach und fand:

Fe	Ni	Co	Cu	Cr	P	S	C	Si	Summe
91,54	7,26	0,52	0,03	0,05	0,12	0,17	0,004	Sp.	99,694.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 49—50. Januar.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

Ernst Bornemann, *Wägen auf analytischen Wagen mit nicht metallischen Wagschalen*. Vf. bespricht die beim Wägen von gläsernen Gegenständen, wie leere Kölbchen, Trockengläschen etc. auf analytischen Wagen mit Wagschalen aus mattiertem Glase oder dergl. oftmals zu beobachtenden empfindlichen Störungen der Wage, die ausschließlich auf elektrischen Erscheinungen beruhen. Diese elektrischen Störungen lassen sich vermeiden, wenn man beide Schalen mit einem dünnen Metallblech, Kupferblech oder dergl. bedeckt oder die auf den betreffenden Gegenständen hervorgerufene Elektrizität zuvor ableitet, was z. B. durch sanftes Berühren, bezw. Bestreichen mit einer Hand leicht geschehen kann. Vf. empfiehlt, analytische Wagen ausschließlich mit Metallschalen in den Handel zu bringen, bezw. geeignete Vorkehrungen zu treffen, die elektrische Störungen zu vermeiden imstande sind. (Chem.-Ztg. 32. 125—26. 5/2. Berlin.) VOLLAND.

G. Jakob, *Wasserbestimmungsapparat*. Die Hauptvorteile dieses App. (Abbildung im Original) bestehen in der Verwendung von trockner Luft, der Konstanz der Trockentemperatur, dem geringen Platzaufwand, dem minimalen Gasverbrauch und der Abkürzung der Trockendauer. Der App. (D.R.G.M. 305368) wird von H. LEHR, Isenburg, u. J. GEISSEL, Apparatebauanstalt, Frankfurt a. M., hergestellt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 74—75. 1/2.) VOLLAND.

V. Samter, *Ein neuer Apparat für kontinuierliche Gasanalyse*. Bei dem von

SCHLATTER & DEUTSCH, Budapest, ganz aus Metall konstruierten App. (Abbildungen im Original) wird ein bestimmtes Volumen des zu analysierenden Gases abgemessen, die absorbierbaren Bestandteile durch eine Absorptionsflüssigkeit absorbiert u. die Volumenabnahme gemessen. Während aber bei „Ados“, „Monopol“ und „Ökonograph“ das Gas angesaugt wird u. die Volumenabmessung durch ein kompliziertes Ventilsystem geschieht, bedient sich der „Coometer“ genannte neue App. einer durch Transmission getriebenen Kolbenpumpe, die das Gas ansaugt und durch die Absorptionsflüssigkeit drückt. Der beliebig hohe Druck gestattet, das Gas durch feine Öffnungen gegen den Druck der Fl.-Säule zu treiben und ermöglicht so eine sehr rasche Absorption. Eine Erneuerung der Fl. ist nur selten nötig. Der kompensierte, direkt am Kessel anzubringende App. ist mit einer Registriervorrichtung versehen und wird von MICHAEL PAL & Co., London SW., hergestellt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 73—74. 1/2.) VOLLAND.

L. Lewin und A. Miethe, *Ein Apparat zur Demonstration der ultravioletten Absorptionslinie des Blutes*. Um die Blutabsorption an der Grenze von Violett u. Ultraviolett demonstrieren zu können, wird folgende Einrichtung empfohlen. Dicht neben dem Zirkonbrenner, als Lichtquelle, wird der Spalt aufgestellt, auf den das Licht des Brenners durch ein Reagensglas konzentriert wird, das mit der äußerst stark verd. Blutlg. gefüllt ist. Die Brennlinie des Reagensglases soll genau in die Ebene des Spaltes fallen. Als Projektionsobjektiv kann jede kurzbrennweitige, lichtstarke photographische Linse dienen. Hinter derselben findet ein genügend großes Prisma aus leichtem Flintglas mit höchstens 60° brechendem Winkel Aufstellung. Die Einstellung der Projektionslinse wird so bewirkt, daß ein scharfes Bild des Spektrums von etwa 8 cm Länge entsteht. Fängt man das Spektralbild auf einem gewöhnlichen Röntgenschild auf, so sieht man die Blutlinie deutlich innerhalb des durch Fluoreszenzlicht erleuchteten ultravioletten Teiles des Spektrums. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 161—62. 22/1.) RONA.

Léonce Fabre, *Die in der Industrie gebräuchliche Bestimmungsweise des Kohlen-säureanhydrids in den Gasen, seine automatische Analyse und die Registrierung der Resultate*. Vf. gibt zuerst in einer Tabelle einen Überblick über die Verhältnisse, die bei einer Feuerung je nach dem CO_2 -Gehalt der Verbrennungsgase bestehen in bezug auf die überflüssige Luftzufuhr, auf den Wärmeverlust u. auf den Prozentsatz der ungenutzt verlorengehenden Kohle. Des weiteren werden die verschiedenen in der Technik in Verwendung befindlichen Absorptionsapp. angeführt, besonders werden 2 Modelle des mit automatischer Registriervorrichtung versehenen Kohlen-säurebestimmungsapparates Ados (Aachen) an der Hand einer Reihe von Skizzen genau beschrieben. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 361—66. 3/11.; 396—400. 1/12. 1907.) HEIDUSCHKA.

Thomas Weatherill Harrison und Frederick Mollwo Perkin, *Titration von Permanganat bei Gegenwart von Salzsäure*. Vf. zeigen, daß für genaue Best. die Titration mit Permanganat nur bei Abwesenheit von Salzsäure benutzt werden kann; bei Ggw. kleinerer Mengen Salzsäure ist die Zugabe von Mangansulfat oder Phosphorsäure von Vorteil, ohne daß dabei absolut genaue Resultate erhalten werden. (The Analyst 33. 43—47. Februar 1908. [4/12.* 1907].) DITTRICH.

Edward H. Keiser und Le Roy Mc Master, *Über den Nachweis von Ozon, Stickstoffperoxyd und Wasserstoffperoxyd in Gasgemischen*. Die Mittel, die bisher vorgeschlagen worden sind, um O_3 , N_2O_4 u. H_2O_2 in Gasgemischen nachzuweisen, sind entweder für diesen Zweck ungeeignet oder schwer zugänglich. Vf. fanden,

daß KMnO_4 auch in sehr verd. Lsgg. durch *Ozon* nicht entfärbt wird, während sowohl N_2O_4 , als auch H_2O_2 augenblicklich reduzieren. Um die Ggw. von Ozon in Gasgemischen nachzuweisen, die gleichzeitig die beiden anderen Stoffe enthalten, ist es deshalb nur erforderlich, die Gase durch eine KMnO_4 -Lsg. zu leiten. N_2O_4 und H_2O_2 werden zurückgehalten, während Ozon hindurchgeht u. mittels KJ u. Stärke nachgewiesen werden kann. Für den Nachweis von N_2O_4 kann man den Umstand verwerten, daß O_3 und H_2O_2 beim Durchstreichen einer mit gepulvertem MnO_2 gefüllten Röhre zers. werden, während N_2O_4 unverändert bleibt. Leitet man das die Röhre verlassende Gas in verd. KMnO_4 -Lsg., so gibt sich die Ggw. von N_2O_4 durch Entfärbung der Lsg. zu erkennen. Eine noch empfindlichere Probe auf N_2O_4 besteht darin, daß man das O_3 und H_2O_2 enthaltende Gasgemisch direkt in reine, aus metallischem Na und nitritfreiem W. hergestellte NaOH -Lsg. einleitet u. dann die Lsg. in bekannter Weise mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin auf die Ggw. von Nitriten prüft. *Wasserstoffperoxyd* kann bei Ggw. von O_3 und N_2O_4 dadurch nachgewiesen werden, daß man das Gasgemisch in eine Lsg. von Kaliumferricyanid und FeCl_2 einleitet. Die gelbbraune Lsg. wird grün und schließlich, wenn mehr H_2O_2 hindurchgeht, blau. — Die B. von Berlinerblau ist für H_2O_2 charakteristisch und wird, wie Vf. festgestellt haben, durch O_3 oder N_2O_4 nicht hervorgerufen. Diese Probe ist empfindlicher als die Probe mit TiO_2 und H_2SO_4 .

Vf. haben die angegebene Methode an Gasgemischen erprobt, die dargestellt wurden: 1. durch Verbrennen von H_2 in Luft, 2. durch stille elektrische Entladungen in Luft und O_2 , 3. durch die Einw. von konz. H_2SO_4 auf BaO_2 , 4. durch die langsame Oxydation von P in feuchter Luft, und 5. durch die Einw. des elektrischen Flammenbogens auf Luft. In dem nach der ersten Methode dargestellten Gasgemisch wurde die Ggw. aller drei Substanzen nachgewiesen. Gereinigte Luft, die ein SIEMENSSESches Ozonometer passiert hatte, enthielt weder N_2O_4 , noch H_2O_2 , sondern nur O_3 . Auch in dem aus BaO_2 und konz. H_2SO_4 erhaltenen Gase konnte nur Ozon und außerdem N_2O_4 nur bei Ggw. von etwas Bariumnitrat nachgewiesen werden. Die bei der langsamen Oxydation von P in feuchter Luft entstehenden Gase enthalten O_3 und N_2O_4 , aber kein H_2O_2 , und in dem bei der Einw. des elektrischen Flammenbogens auf Luft gebildeten Gasgemisch wurde N_2O_4 , eine Spur O_3 und etwas H_2O_2 nachgewiesen. Schließlich wird gezeigt, daß die Methode genügend empfindlich ist, um die Ggw. von O_3 in der atmosphärischen Luft nachzuweisen. (Amer. Chem. Journ. 39. 96—104. Jan. 1908. [April 1907. St. Louis. Washington Univ. Chem. Lab.]

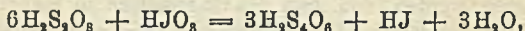
ALEXANDER.

T. J. Brewster, *Analyse von rauchender Schwefelsäure*. Zur Analyse von rauchender H_2SO_4 empfiehlt Vf., die in der LUNGESchen Pipette abgewogene Menge H_2SO_4 durch ein enges Glasrohr, das in dem unteren Teil seitlich ausgebogen ist, in einen kleinen Erlenmeyerkolben, der 15 cm W. enthält, einfließen zu lassen. Durch das seitlich gebogene Rohr wird ein Herausspritzen vermieden. Die Glasröhre ist mit etwas W. nachzuspülen, um darin vorhandene Dämpfe zu absorbieren. Die Analysen stimmen innerhalb 0,05%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1376. Sept. 1907. Pinole. California. E. J. DU PONT DE NEMOURS POWDER Co.) BRAHM.

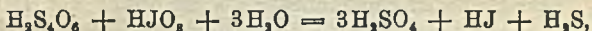
Angelo Casolari, *Über das Verhalten und die Anwendung von Thioschwefelsäure in der volumetrischen Analyse*. Vorläufige Mitteilung. Vf. folgert aus seinen Unterss.: a) Die Zers. der Thioschwefelsäure beginnt tatsächlich von dem Augenblicke an, wo sie aus den Salzen freigemacht wird. In großer Verdünnung geht die Zers. ziemlich langsam vor sich. Natriumthiosulfat kann daher in saurem Medium wirksame Anwendung für die volumetrische Analyse finden. b) Die Erscheinung des Opalescierens wird immer durch sehr kleine Mengen von freiem

Schwefel bedingt, der höchst wahrscheinlich infolge einer Zustandsänderung die molekulare Form angenommen hat. c) Die infolge der Ggw. von freiem S opaleszierenden Fl. werden klar unter Neubildung von Thioschwefelsäure auf Zusatz von SO_3 -Ionen oder Verarmung an H-Ionen. d) Die Lsgg. von Thioschwefelsäure, alkal. gemacht u. dann schwach angesäuert, können bemerkenswerten Geruch nach H_2S aufweisen; dasselbe tritt für Thiosäuren ein, die S freimachen. (Gaz. chim. ital. 37. II. 601—8. 31/12. [August.] 1907. Reggio nell' Emilia. Städt. chem. Lab.)
ROTH-Cöthen.

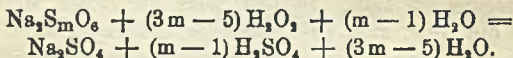
A. Casolari, *Die quantitative Bestimmung der Brom- und Jodsäure mittels Thioschwefelsäure*. Nach Vf. lassen sich Brom- u. Jodsäure sehr genau volumetrisch in saurem Medium mittels Natriumthiosulfat bestimmen, dessen Überschuß man mit Jod titriert. Das Verf. kann zur Titration der Lsgg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. J, ausgehend von KBrO_3 - u. KJO_3 -Lsgg. dienen u. ganz allgemein zur volumetrischen Best. in der Kälte leicht reduzierbarer Verbb. Die Rk. verläuft nach dem Schema:



d. h. *Tetrathionsäure* entsteht in fast theoretischer Mengc. Die Rk. geht stets unter Entw. von H_2S -Gas vor sich, wohl nach der Gleichung:



doch ist die B. von H_2S nur sekundär u. geht nur in geringem Grade vor sich. Ein Polythionat mit m-Atomen Schwefel gibt auf Zusatz von H_2O_2 und NaOH m — 1 Mol. H_2SO_4 u. kann daher titriert werden, entsprechend dem Schema:



Man verfährt zur Best. der Thiosäure in der Weise, daß die zu prüfende Fl. völlig neutralisiert, mit H_2O_2 versetzt, dann neutralisiert, mit einem bekannten Volumen $\frac{1}{10}$ -n. NaOH behandelt, $\frac{1}{2}$ Std. etwa auf dem Wasserbade erhitzt und der Überschuß von NaOH dann mit S. zurücktitriert wird. (Gaz. chim. ital. 37. II. 609—18. 31/12. [August.] 1907. Reggio nell' Emilia. Städt. chem. Lab.)
ROTH-Cöthen.

B. Neumann, *Die direkte Verbrennung des Kohlenstoffs in Stahl und Ferrolegierungen*. Die Verbrennung des C kann entweder in Porzellan- oder Pt-Röhren, oder in besonderen *Verbrennungstiegeln* geschehen, letztere werden vielfach in Amerika verwendet, und Vf. beschreibt einige Arten derselben: Der SHIMERSche Tiegel besteht aus einem Pt-Tiegel und einer Metallhaube mit Wasserkühlung, durch welche O ein- und austritt. Während SHIMER noch hinter dem Tiegel zur Vervollständigung der Verbrennung ein besonderes CuO -Rohr vorsieht, befindet sich bei dem EIMERSchen Tiegel im Innern ein kleiner Behälter mit CuO , durch welchen die aus dem Tiegel abziehenden Gase streichen müssen. Beim EIMERSchen Tiegel sind alle Gummidichtungen und Verbb. vermieden, entweder durch Schliff u. Gewinde oder durch Kitt. Eine neuere Form hat auch keine Haubenkühlung mehr. Der AUPPERLESche Tiegel hat zwar Dichtung und Wasserkühlung, er führt aber die Gase durch ein glühendes Pt-Rohr, in welchem noch einige Pt-Drähte stecken, und vermeidet so das CuO . — Bei der Verbrennung tritt der reine O durch einen Tropfenfänger in den Tiegel, durchstreicht das Kühlrohr, ein CaCl_2 -Rohr u. einen mit Kalilauge gefüllten LIEBIGSchen App. oder ein Natronkalkrohr. Zur Ausführung einer C-Best. im Stahl löst man 1 g in 60 ccm Kupferammoniumchlorid, filtriert durch einen GOOCHSchen Tiegel, wäscht, trocknet bei 125° 15—30 Minuten, setzt den Tiegel in den Verbrennungstiegel u. erhitzt unter Einleiten von O auf helle Rotglut. Man

läßt 100—150 ccm O oder Luft in der Minute hindurchtreten. Die eigentliche Verbrennung soll in 5 Minuten beendet sein, es wird natürlich länger erhitzt u. dann die CO_2 durch Luft verdrängt. Bei Ferrochrom und anderen Ferrolegerungen mischt man ca. 0,2 g des feinst gepulverten Materials in einem dünnen Porzellantiegelchen mit ca. 2 g Bleichromat oder anderen Oxydationsmitteln, und setzt das Tiegelchen in den Verbrennungstiegel.

Die Best. läßt sich auch in einem nur außen glasierten Porzellanrohr im elektrisch geheizten Ofen (W. C. HERAEUS, Hanau) ausführen. Das Rohr dient zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu verbrennenden Substanz, hinter dem Schiffchen folgt CuO oder Pt-Quarz oder aufgerolltes Pt-Drahtnetz . Verss., die Erhitzung des Rohres in einem mit Kryptol beschickten Ofen vorzunehmen, schlugen fehl. Dagegen bewährte sich eine andere Modifikation des Pt-Widerstands ofens. Vf. verwendete einen solchen, welcher im Innern des Heizrohres die Pt-Leitung trägt, auch hier wird ein Porzellanrohr durch die Öffnung geschoben. Der Gang der Verbrennung ist folgender: Zunächst wird der Ofen angeheizt, bis in ca. $\frac{1}{2}$ —1 Stunde die durch vorherige Eichung ermittelte Stromstärke erreicht ist, dann schiebt man das Schiffchen ein, erhitzt noch $\frac{1}{2}$ Stunde und leitet langsam ca. $\frac{3}{4}$ Stunde O darüber, die Temperatur muß auf mindestens 1000° gehalten werden. *Ferrowolfram*, *Ferrovandium*, *Ferrolitan* läßt sich so ohne weiteren Zusatz im Schiffchen behandeln, andere Ferrolegerungen erfordern aber unbedingt den Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Mennige, Bleioxyd, Bleichromat (Bleisalze sind wenig geeignet), Kupferoxyd, Wismutsesquioxyd oder Eisenoxyd. Von den erstgenannten Ferrolegerungen nimmt man ca. 1 g, von Ferrochrom, Ferrosilicium etc. 0,2—0,5 g; letztere werden noch mit der 5—10fachen Menge des Oxydationsmittels vermischt. Bei *Ferromolybdän*, welches häufig S-haltig ist, schaltet man hinter das Porzellanrohr ein Röhrchen mit Chromsäure ein. (Stahl u. Eisen 28. 128—31. 22/1. Darmstadt.)

HEIDUSCHKA.

M. M. Pattison Muir, *Volumetrische Bestimmung des Eisens in Ferriverbindungen*. Man bringt ein gemessenes Volumen der Eisenlsg. in eine Flasche, welche durch einen Kork mit durchgehender, ausgezogener Glasröhre geschlossen werden kann. Eine gemessene Quantität, ca. 200 ccm verd. H_2SO_4 und ca. 20 g granuliertes Zn wird hinzugesetzt und erhitzt, bis eine kräftige H_2 -Entw. einsetzt, dann wird zeitweilig umgeschüttelt, bis die Reduktion vollendet ist. Nunmehr setzt man 100 ccm einer fast gesättigten Lsg. von HgCl_2 hinzu, schüttelt um und kühlt ab. Dadurch wird die Rk. zwischen dem nicht gel. Zn u. H_2SO_4 unterbrochen und die Lsg. kann ohne weiteres mit KMnO_4 -Lsg. titriert werden. (Chem. News 97. 50. 31/1. [16/1.] Cambridge. GONVILLE und CAINS College Lab.)

MEUSSER.

Arnold William Gregory, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Eisen in Kupferlegierungen*. Ist der Eisengehalt einer Kupferlegierung so gering, daß man zu einer gewichtsanalytischen Best. große Mengen der Legierung anwenden müßte, so kann folgende Methode angewendet werden: Man löst 0,2 g der Legierung in möglichst wenig konz. HNO_3 , verdünnt, filtriert, falls sich ein Nd. bildet, u. fällt etwa vorhandenes Pb als Sulfat. Zu dieser Lsg. setzt man 20 ccm einer konz. Natriumacetatlsg., 10 ccm einer 2%ig. Lsg. von Salicylsäure in Eg. u. tropfenweise eine 3%ig. Lsg. von Cyankalium, bis die Farbe der Cu-Lsg. verschwunden und der Nd. wieder gelöst ist. Die in Anwesenheit von Fe rote Lsg. wird passend verd. u. in ein NESSLERSches Vergleichsrohr gebracht. In ein zweites Rohr gibt man 20 ccm der Natriumacetat- u. 10 ccm der Salicylsäurelsg., verd. auf annähernd das gleiche Volumen und setzt tropfenweise eine FeCl_3 -Lsg. von bekanntem Gehalt hinzu, bis die Färbung in beiden Röhren die gleiche ist. Größere

Mengen Wismut stören die Rk.; dagegen haben Zink und Antimon keinen merklichen Einfluß. Nach diesem Verf. können noch 0,00002 g Fe in 0,2 g Legierung nachgewiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 306—7. 20/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 93—95. Jan. 1908. Frodingham. Appleby Iron Works.)

FRANZ.

Emm. Pozzi-Escot, *Qualitativer Nachweis von Nickel mit Hilfe des Ammoniummolybdatdoppelsalzes*. An Stelle des zum Nachweis von Nickel (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 435 u. 1334; C. 1907. II. 1356; 1908. I. 673) vom Vf. anfänglich angewandten großen Überschusses des teuren Ammoniummolybdates genügt es auch, entsprechend der Ionentheorie, um das Nickelammoniummolybdat unlöslich zu machen, eine reichliche Menge irgend eines Ammoniumsalzes zuzusetzen. Man verwendet zweckmäßig zur Fällung der neutralen oder schwach sauren Lsg. eine gesättigte NH_4Cl -Lsg., welche nur $\frac{1}{10}$ des Gewichts Ammoniummolybdat enthält; bei gelindem Erwärmen entsteht bei Ggw. von Ni ein Nd. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 16. 15/1.)

DITTRICH.

G. v. Knorre, *Über die Trennung der Wolframsäure von der Phosphorsäure*. Zur Trennung der Wolfram- von Phosphorsäure verwendet Vf. Benzidinchlorhydrat, welches, wie er schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 783; C. 1905. I. 901) zeigte, mit ersterer einen auch in schwach salzsaurer Lsg. unl. Nd. gibt, während Phosphorsäure nur in konzentrierteren Lsgg. gefällt wird. Durch Zusatz von Salzsäure läßt sich die gleichzeitige Ausfällung von Benzidinphosphat sehr herabdrücken, nicht aber vollständig verhindern; kocht man aber den Wolframatnd. mit W., so läßt sich das Benzidinphosphat bis auf geringe Mengen fast vollständig entfernen. Zur Trennung versetzt man die auf 300—400 ccm verd. Lsg., z. B. von Phosphorwolframat mit etwa 3 ccm Salzsäure (1,12), kocht auf und fügt Benzidinchlorhydrat im reichlichen Überschuß hinzu. Der nach dem Erkalten abfiltrierte Nd. wird mit verd. Benzidinlg. (1 : 15—20) ausgewaschen u. zur Entfernung des Benzidinphosphates mit etwa 200 ccm W. ausgekocht. Nach vollständigem Erkalten wird der Nd. wieder filtriert, mit verd. Benzidinlg. gewaschen und durch Glühen in WO_3 übergeführt, eine grünlichblaue Färbung des Glührückstandes verrät die Beimengung von Phosphat. Nachteilig für diese Methode ist es auch, daß die Filtrate von dem Benzidinwolframat sich durch Ausscheidung von Phosphat trüben, und eine vollständige Fällung daher nicht durch Klarbleiben des Filtrates zu erkennen ist.

Weit besser gelingt eine Bestimmung der Wolframsäure u. auch die Trennung von Phosphorsäure durch Tolidinchlorhydrat. 20 g technisches o-Tolidin werden in W. suspendiert u. nach Zusatz von 28 ccm Salzsäure (1,12) durch Erwärmen in Lsg. gebracht; nach dem Filtrieren wird die Lsg. auf 1 l verdünnt. 10 ccm reichen zur Fällung von 0,22 g WO_3 aus, jedoch ist auch hier das 3—5fache der berechneten Menge anzuwenden. Zum Auswaschen wird diese Lsg. mit der 5 bis 10fachen Menge W. verdünnt. Die Fällung geschieht in der Kälte, im Sommer unter guter Kühlung, da Tolidinwolframat in h. W. etwas l. ist, in schwach salzsaurer Lsg. ohne Zusatz von Schwefelsäure oder Alkalisulfat; Tolidinwolframat läßt sich gut filtrieren, ohne die Poren des Filters zu verstopfen. Da Tolidinphosphate viel leichter l. sind als die entsprechenden Benzidinphosphate, so ist zur Trennung von Phosphor- und Wolframsäure das Tolidinchlorhydrat besser geeignet. Zur Ausführung der Trennung erhitzt man die auf 300—400 ccm verd. Lsg. des Phosphorwolframats nach Zusatz von 3 ccm HCl (1,12) einige Zeit zum Sieden u. fällt noch heiß mit überschüssiger Tolidinlg. Nach vollständigem Erkalten wird der Nd. abfiltriert, mit verd. Tolidinlg. gewaschen und im Platintiegel verascht. Zur Entfernung der geringen noch darin enthaltenen Phosphorsäuremengen schmilzt man

ihn mit Soda auf, löst die Schmelze in W., säuert nach Zusatz von Methylorange mit Salzsäure an, fügt außerdem noch 3 ccm HCl (1,12) hinzu und wiederholt die Fällung in einer Verdünnung von 2—300 ccm. Die jetzt erhaltene WO_3 ist vollkommen rein. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 37—57. Jan. 1908. [Aug. 1907.] Charlottenburg.)
DITTRICH.

Untersuchungsverfahren für die Analyse von künstlichen Düngemitteln, von Futtermitteln u. von landwirtschaftlichen Erzeugnissen. Zusammenstellung der hierfür durch die von Frankreich, Belgien, Luxemburg u. den Niederlanden beschickte u. in Paris am 10. u. 11/7. 1906 abgehaltene Konferenz festgesetzten Verff. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 359—65. 15/9. 1907.)
RÜHLE.

J. Lifschütz, *Eine Farbenreaktion auf Cholesterin durch Oxydation*. Die Farbenrkk. u. Absorptionsspektren, welche die ersten (neutralen) Oxydationsstufen des Cholesterins in Eg. durch konz. H_2SO_4 liefern, sind gute Erkennungsmerkmale für Cholesterin. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 436; 53. 140—145, C. 1907. I. 627; II. 1638.) Zweckmäßigste Oxydationsmittel sind die Superoxyde der organischen Säureradikale. Man führt die Rk. aus, indem man einige mg Cholesterin in 2—3 ccm Eg. löst, einige Körnchen Benzoylsuperoxyd hinzufügt u. 1—2mal aufkocht. In der abgekühlten Lsg. erzeugen 4 Tropfen konz. H_2SO_4 beim Durchschütteln ein reines Grün, das entweder sofort oder über Violettrot u. Blau entsteht. Bei unzureichender Menge Peroxyd bildet sich vorwiegend die erste Oxydationsstufe, der *Oxycholesterinäther*, $(\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O})_2\text{O}$; mehr Peroxyd bewirkt die B. von *Oxycholesterin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2$. Den Rk.-Farben dieser Verb. entsprechen deren sehr charakteristische Absorptionsspektren. Trotzdem daß die Empfindlichkeit der Rk. (in einer Schicht von 12—15 mm 1 : 10000) hinter der der LIEBERMANNschen Cholestolrk. erheblich zurückbleibt, bietet sie andererseits manche Vorteile. Bei der letztgenannten Prüfung entstehen durch Selbsterwärmung bisweilen Nebenrkk., durch die dann häufig nicht nur die Farbe, sondern auch das Spektrum verdeckt wird. Der Absorptionstreifen der neuen Rk. dagegen liegt mehr in der Mitte des roten Spektralfeldes, zwischen den Linien C und d, wo er auch bei starken Verunreinigungen gut wahrnehmbar bleibt; zudem ist eine Gefahr für die Entstehung solcher Fremdfärbungen weniger vorhanden, da die Rk. ohne Selbsterwärmung verläuft.

Ansichts der großen Verbreitung der Oxycholesterine, die außer in Knochenmark u. Blut auch im Gehirn u. Pankreasfett vorkommen, ist es wichtig, daß die neue Rk. auch einen quantitativen Überblick gewährt durch colorimetrische oder spektrometrische Vergleichung mit einer Oxycholesterin-Eg.-Lsg. von bekanntem Gehalt. — Die *Benzoate der Oxycholesterine* erhält man durch Aufkochen der Eg.-Lsg. von Cholesterin mit Benzoylsuperoxyd, Eindampfen u. Verjagen der Essigsäure u. zum Teil der Benzoesäure mit A. auf dem Wasserbade; goldgelbe, bernsteinartige Lamellen. Die mit Eg.- H_2SO_4 violett, dann blau reagierende Verb. ist ll. in Bzn. (D. 0,720); die sofort grün werdende swl. darin. — Durch die *kombinierte Cholestolrk.* (LIFSCHÜTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1125) lassen sich geringe Mengen Cholesterin neben Oxycholesterin erkennen. Besonders deutlich zeigt sich die Anwesenheit von Cholesterin, wenn man zu dem bereits braungelb gewordenen Reaktionsgemisch der Eg.- H_2SO_4 -Rk. Acetanhydrid setzt; man erhält eine charakteristische LIEBERMANNsche Cholestolrk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 252—55. 8/2. [17/1.] Bremen.)
JOST.

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co. in Winkel a. Rh.,
Methode Goldenberg 1907 zur Bestimmung von Weinsäure in Weinhefe, Weinstein

und anderen weinsäurehaltigen Rohmaterialien. In Abänderung ihrer 1898 (Ztschr. f. anal. Ch. 37. 312 u. 382; C. 98. II. 394) angegebenen Methode zur Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien bringen Vf. folgende „Methode Goldenberg 1907“ für den gleichen Zweck in Vorschlag: 6 g Rohmaterial bei mehr als 45% Totalsäure oder 12 g bei geringerem Gehalt werden mit 18 ccm HCl (1,1) 10 Min. lang digeriert. Nach Überfüllen in ein 200 ccm-Meßkölbchen wird mit destilliertem W. zur Marke aufgefüllt, gut umgeschüttelt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm mit einer genauen Pipette in ein 300 ccm-Becherglas abpipettiert, welches 10 ccm K_2CO_3 -Lsg. enthält, von welcher 100 ccm 66 g wasserfreiem K_2CO_3 entsprechen. Diese Fl. wird 20 Minuten lang gekocht, bis sich das $CaCO_3$ krystallin abgesetzt hat, in ein 200 ccm-Kölbchen gespült, nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 100 ccm des Filtrats werden hierauf entweder in einem Becherglase oder einer Porzellanschale bis auf 15 ccm eingedampft, noch heiß langsam und unter Rühren mit 3,5 ccm Eg. versetzt und 5 Minuten weiter gerührt. Nach 10 Minuten werden 100 ccm (95%ig.) A. zugefügt, 5 Minuten gerührt, nach weiteren 10 Minuten der Nd. mittels der Saugpumpe abfiltriert und mit A. so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine saure Rk. mehr zeigt, bis 30 ccm des Filtrats, mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt, zur Rötung ebensoviel $\frac{1}{5}$ -n. Alkali verbrauchen, wie die gleiche Menge des zum Auswaschen verwendeten A. Das Filter mit Nd. wird nun in 200 ccm h. W. in eine Porzellanschale gespült, zum Kochen erhitzt und mit $\frac{1}{5}$ -n. Lauge, welche auf chemisch reinen Weinstein eingestellt ist, unter Verwendung von neutralem Lackmuspapier (von MERCK, Darmstadt oder DIETERICH, Helfenberg) als Indicator titriert. Zur Korrektur ist bei Rohmaterial unter 45% S. 0,80%, für solches von 45–60% 0,30% und für Rohmaterial von 60–70% 0,20%, für höher prozentiges Material nichts von dem erhaltenen Resultat in Abzug zu bringen. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 57–59. Januar.)

DITTRICH.

Vladimir Staněk, *Bemerkung zu A. Kiesels Arbeit: Versuche mit dem Staněkschen Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Cholins.* In Entgegnung der Bemerkungen von A. KIESEL weist Vf. darauf hin, daß durch Zugabe von feinverteiltem Jod zu der Kaliumtrijodid-Fällung, der Nd. sich pulverförmig abscheidet. Das Jod verwandelt die ausgeschiedenen ölförmigen Perjodide in offenbar noch jodreichere feste Substanzen, und die Filtration geht glatt vor sich (vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 30. 113; C. 1906. II. 1054). Das Kaliumtrijodid-Verf. wird sich wohl zur Best. und Isolierung des Cholins und anderer Substanzen auch in kleinen Mengen von Pflanzenmaterial gut bewähren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 354. 28/1. 1908. [14/12. 1907.])

RONA.

Bruno Bardach, *Eine neue Reaktion des Eiweißes.* Läßt man Jod auf Eiweißlsgg. in Gegenwart geringer Mengen Aceton einwirken, so bleibt die B. von Jodoform aus, und es tritt nach kürzerer oder längerer Zeit ein Nd. von gelben Nadelchen auf. Man gibt auf 5 ccm der nicht zu konz. Fl. 2–3 Tropfen einer ca. $\frac{1}{2}$ %igen Acetonlsg., hierauf so viel LUGOLSche Lsg., daß Jod in mäßigem Überschuß vorhanden ist (ein Tropfen bis ca. 2 ccm), dann wird NH_3 im Überschuß (ca. 3 ccm) zugefügt und durchgemischt. Zu große oder zu geringe Jodmengen stören die Rk. — Die Beobachtung der gelben Nadelchen erfolgt mikroskopisch nach ca. $\frac{3}{4}$ –1stdg. Einw. — Es reagierten Acidalbuminat noch in ca. 0,01%iger, Pepton in ca. 0,03%iger, Casein in 0,005%iger (schwach alkal.) Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 355–58. 28/1. 1908. [24/12. 1907.] Wien. Chem. mikroskop. Lab. von Dr. BARDACH.)

RONA.

Theodor Koydl, *Zur Olergethede*. In eingehender Weise kritisiert Vf. die von F. W. GRAEGER (S. 172) veröffentlichte Arbeit und vertritt die früher geäußerten (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 375—404; C. 1907. II. 745) Anschauungen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 889—97. 3/2. Nestowitz.) BRAHM.

J. Weisberg, *Über eine Ursache des Irrtums in der Bestimmung des Zuckers der Zuckerrübe durch wässrige Digestion in der Wärme. Die rationelle Digestion*. Digeriert man Rübenschntzel zum Zwecke der Zuckerbest. in der Wärme mit W., so erhält man etwas zu niedrige Zuckerwerte, wenn man den Kolben erst nach dem Erkalten zur Marke auffüllt; der Fehler ist um so größer, je größer die Schnitzel zerkleinert sind. Zweckmäßig verfährt man folgendermaßen: Das doppelte französische Normalgewicht wird mit so viel W. übergossen, daß das Volumen nach Zusatz des Klärungsmittels 160—165 ccm beträgt. Man erwärmt unter häufigem Umschütteln ungefähr 25 Minuten auf 90°, kühlt schnell ab, füllt zur Marke auf und erwärmt nochmals 20—30 Minuten lang. Nach dem völligen Erkalten wird nötigenfalls durch einige Tropfen W. genau auf die Marke eingestellt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 600—2. Dez. 1907.) MEISENHEIMER.

L. Pellet und Métillon, *Bestimmung der Stärke in Kartoffeln*. A. Genaue Methode. Unter Modifikation des BAUDRYschen Verf. arbeiten Vff. folgendermaßen: Von etwa 10 Kartoffeln schneidet man würfelförmige Stücke, nimmt davon 100 g, zerpreßt sie gut und wägt von der gut durchgemischten M. 5,37 g für das französische Saccharimeter, 6,62 g für das internationale und 8,65 g für das deutsche in ein Gläschen ab. Diese Preßmasse gibt man in k. W. auf einen Trichter, dessen kurzer Stiel mit Glaswolle verschlossen ist, und wäscht mit 20 ccm k. W. nach. Sodann bringt man den Trichterinhalt in ein 200 ccm-Kölbchen, bringt mit W. auf 100 ccm, gibt $\frac{1}{2}$ g Salicylsäure hinzu und erhitzt den Kolben am Rückflußkühler 20 Minuten im CaCl_2 -Bad auf 110—115°, füllt fast auf 200 ccm auf, läßt erkalten, fügt 1 ccm Ammoniak hinzu, füllt jetzt genau zur Marke auf und polarisiert das Filtrat im 200 mm-Rohr. So erhält man direkt den Stärkegehalt. — B. Schnellbestimmungsmethode. Der hierfür angegebene App. ist im Original nachzusehen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 9—12. Januar.) DITTRICH.

M. Koebner, *Über die Leysche Honigprobe*. (Vgl. LEY, Pharmaz. Ztg. 48. 603; C. 1903. II. 687, und UTZ, Ztschr. f. angew. Ch. 20. 993; C. 1907. II. 359.) Vf. bemerkt, daß die fluoreszierende Lsg., die man mit Naturhonig erhält, nichts weiter ist, als eine kolloidale Lsg. von metallischem Ag; verd. man sie entsprechend und sendet mit der Lupe ein Bündel Sonnenstrahlen hinein, so wird man den Verlauf desselben wie bei allen kolloidalen Metallsgg. verfolgen können. Die Rk. wird auch mit jeder vorrätigen Ag-Lsg., die man ohne weiteres ammoniakalisch macht, erhalten. Versetzt man eine Kunsthonigsgg. oder irgendeinen reduzierenden Zucker mit Hühnerweiß, so erhält man ebenfalls die LEYSche Rk. Wenn wirklich die flüchtigen Aromastoffe des Naturhonigs imstande sind, eine kolloidale Ag-Lsg. zu erzeugen, so wird man die LEYSche Rk. in Zukunft nur mit dem Destillat aus dem fraglichen Honig anstellen dürfen. (Chem.-Ztg. 32. 89. 25/1.) HEIDUSCHKA.

H. Matthes, *Zur Bestimmung der Kakaorohfaser*. Polemik gegen KÖNIG (S. 678). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 400—3. 8/2. [23/1.]) JOST.

Th. Henkel, *Die Acidität der Milch, deren Beziehungen zur Gerinnung beim Kochen und mit Alkohol, die Säurebestimmungsmethoden, der Verlauf der Säuerung*.

Die Feststellung der Säuerung u. des Säuregrades geschieht mittels der Sinnenprobe, der Gerinnungsproben (Koch- u. Alkoholprobe) und der chemischen Proben (Rk. mit Lackmuspapier, Säurebest. durch Titration). Erstere läßt nur bereits weit vorgeschrittene Säuerung erkennen. Die *Kochprobe* wird angestellt, indem ein dünnwandiges Reagensglas zu einem Viertel mit der Milch gefüllt und diese 1 Min. lang unter Schütteln gekocht wird, die *Alkoholprobe*, indem in ein Reagensglas von etwa 17 cm Länge u. 1,3 cm Weite erst 3,5 ccm A. (bezw. 7 ccm bei der *doppelten* Alkoholprobe) u. dann 3,5 ccm Milch gegeben wird. Tritt nach dem Schütteln nicht sofort Gerinnung ein, wird nach etwa 1 Minute nochmals daraufhin geprüft. Die *Säurebest.* hat Vf. stets nach SOXHLET-HENKEL vorgenommen; es werden 50 oder 100 ccm der Milch in eine Flasche von 200—250 ccm Inhalt eingemessen, mit 2, bezw. 4 ccm 2%ig. Phenolphthaleinlg. versetzt und mit $\frac{1}{4}$ -n. NaOH bis zur Rötung titriert. Die auf 100 ccm Milch verbrauchten ccm Lauge sind deren „Säuregrad“.

I. Acidität der Milch. Es steht noch nicht ganz fest, welche Bestandteile der frischen Milch an der Acidität beteiligt sind; nach HANNE (Milch-Ztg. 33. 659; C. 1904. II. 1746) ist sie durch die sauren Phosphate bedingt u. steht außerdem in Beziehung zu dem Gehalte an Eiweißstoffen (Casein). Jedenfalls sind hierfür verschiedene Ursachen maßgebend, so daß sich Grenzzahlen für die Milch einzelner Tiere nicht aufstellen lassen. Bei etwa 10000 Einzelbestimmungen schwankte die Acidität, abgesehen von Ausnahmefällen, von 5,5—9 Säuregraden, in 70—80 von 100 Fällen liegt sie bei 7—8 Säuregraden u. man darf bei auffälligen Abweichungen von dieser „normalen“ Acidität bei frischer Einzelmilch auf Störungen in der Sekretion schließen (vgl. KONING, Pharmaceutisch Weekblad 41. [1904]; Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1. 289; C. 1905. II. 781). Mischmilch zeigt geringere Schwankungen der Acidität; ist eine Zunahme der ursprünglichen Acidität ausgeschlossen, so sind Schwankungen um mehr als 0,5° bereits auffällig. Bei der dem Vf. zur Verfügung stehenden Herde schwankte die Acidität während eines Jahres nur von 6,8—7,5°. Die Unterschiede zwischen Morgen- u. Abendmilch sind verschwindend klein. Beziehungen zwischen Acidität u. fettfreier Trockensubstanz sind vorhanden, doch besteht weder bei Einzel- noch bei Mischmilch direkte Proportionalität. Die erste u. letzte Milch aus einem Viertel scheint im allgemeinen gleiche Acidität zu haben, dagegen kann diese bei Milch aus den einzelnen Vierteln einer Kuh unter Umständen größere Schwankungen zeigen. Während der Lactationsperiode eines einzelnen Tieres sind regelmäßige Schwankungen der Acidität um 1—2° zu beobachten u. diese nimmt gegen das Ende der Lactation meist ab. Kolostrummilch zeigt sehr hohe Säuregrade (bis 23,6°). Beim Rindern ist gelegentlich Abnahme des Säuregrades beobachtet worden, ebenso nach besonderen Anstrengungen. Krankheiten bewirken Änderungen im Säuregrade, aber nicht immer in gleichem Sinne. Die Einwirkungen des Futterwechsels sind noch nicht ausreichend erforscht.

II. Die Gerinnung der Milch mit Säure. Die Erhöhung der Acidität ist der Säuremenge, die sich entweder in der Milch gebildet hat oder ihr zugesetzt worden ist, genau proportional. Mineralsäuren und organische SS. (Milch-, Buttersäure) verhalten sich gleich. Bei niedriger Temperatur bedarf es zur Gerinnung eines höheren Säuregrades als bei hoher Temperatur, u. zwar liegen hierbei die Verhältnisse bei freiwillig gesäuerter und bei angesäuerter Milch gleich. Die selbständige Gerinnung tritt bei Temperaturen bis 35° etwa bei 30—32 Säuregraden ein. Bei Ausführung der Kochprobe bestehen zwischen gesäuerter und angesäuerter Milch nur geringe Unterschiede in den Säuregraden. Die zur Gerinnung beim Kochen erforderliche Zunahme der Acidität ist weder bei Mischmilch noch Einzelmilch eine konstante Zahl u. allgemeingültige Beziehungen zwischen

ursprünglichem Säuregrad u. dem bei der Gerinnung durch Kochen beobachteten, haben sich nicht ergeben. Mischmilch gerinnt beim Kochen bei 9,75—12,5°, Einzelmilch bei 9,0—15,0°.

III. Gerinnung der Milch mit Alkohol. Je hochprozentiger der A. ist u. je größere Mengen davon verwendet werden, bei um so niedrigerem Säuregrade u. um so intensiver erfolgt die Gerinnung. Bei Verwendung von zu viel und zu starkem A. kann auch frische Mischmilch gerinnen. Mit der gleichen u. doppelten Menge A. von 68 oder 70 Raum-%o vermischte frische Mischmilch oder Milch von einzelnen Tieren gerinnt nicht. Die Anwendung von A. von 68 Raum-%o ist am zweckmäßigsten. Temperaturen bis 40° üben keine Einw. aus. Der Säuregrad, bei dem dieselbe, sei es freiwillig gesäuerte oder mit S. versetzte Milch mit A. gerinnt, ist fast derselbe; dagegen ist der Säuregrad, bei dem verschiedene Milchproben durch A. gerinnen, nicht konstant. Bei Mischmilch betragen die Schwankungen bis 1,25°; sie gerinnt mit A. von 68 Raum-%o bei 8,5 Säuregraden u. mehr, was der bisherigen Annahme entspricht. Bei Einzelmilch zeigen sich größere Unterschiede als bei Mischmilch; es kann sogar frische Einzelmilch (von altemelken Kühen oder Kolostrummilch) mit A. gerinnen. Eine eigentliche Säurebestimmungsprobe ist demnach die Alkoholprobe nicht; sie läßt aber neben der ungefähren Schätzung der Säuerung Veränderungen der Beschaffenheit der Milch erkennen, die der Säuregrad allein nicht anzeigt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3, 340—69. August. 378—405. September 1907. Weihenstephan.) RÜHLE.

Aug. Hesse, *Die Schardingersche Reaktion zur Unterscheidung roher von gekochter Milch*. Frische Milch besitzt reduzierende Eigenschaften, die aber bei verschiedenen Milcharten individuell verschieden stark sind. Von den beiden Lsgg., die SCHARDINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96) verwendet, wird die Methylenblauformalinlsg. (FM) von frischer Milch immer entfärbt, die Methylenblaulsg. (M) nur manchmal; von gekochter Milch werden beide Lsgg. nicht entfärbt. Vf. hat durch zahlreiche Verss. dargetan, daß mittels der SCHARDINGERSchen Rk. nachgewiesen werden kann, ob eine Milch gekocht war oder nicht, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Milch bis zur Prüfung vor Verunreinigung geschützt aufbewahrt wurde, keine Zerss. erlitten u. der Säuregrad nicht zugenommen hatte. Die Rk. ist also nur dann brauchbar, wenn die Proben normalen Säuregrad zeigen; gekochte Milch mit höherem Säuregrad entfärbt beide Lsgg. Es ist demnach auch stets die Best. des Säuregrades nötig. Da die Rk. durch Bakterientätigkeit hervorgerufen wird, die Entfärbungsdauer, für die man 15 Min. als äußerste Grenze annehmen kann, aber auch von der Art der Bakterien u. nicht dem Säuregrad allein abhängig ist, so ist nicht sicher zu sagen, von welchem Säuregrade an bei gekochter Milch Entfärbung eintritt. Nach den Verss. des Vf. scheint sie bis 10° auszubleiben. Die S. als solche ist indes nicht an dem Wiederauftreten der Entfärbungsfähigkeit der Milch beteiligt.

Wird gekochte Milch zu frischer hinzugesetzt, so nimmt mit wachsendem Zusatz die Zeitdauer der Entfärbung zu; z. B. beträgt sie bei einer Versuchsreihe bei 50% Zusatz bereits 21 Min., bei 70% Zusatz ist keine Entfärbung mehr (nach 1 Std.) eingetreten. Im allgemeinen zeigen die Verss., daß, wenn 15 Min. als äußerste Grenze für die Entfärbungsdauer angenommen werden, noch ein Zusatz von 40% erhitzter Milch zu frischer nachgewiesen werden kann. Unter Benutzung beider Farbstofflsgg. kann man einen Aufschluß über die Frische einer Milch gewinnen, denn eine ältere Milch mit höherem Säuregrade entfärbt nicht nur die Lsg. FM, sondern oft auch die Lsg. M, u. es ist, ohne daß bestimmte Grenzzahlen aufgestellt werden können, zu sagen, daß, je näher sich die Entfärbungszeiten beider Lsgg. liegen u. je niedriger sie sind, desto älter die Milch ist. Mit W. verdünnte Milch

hat auch an Entfärbungsfähigkeit eingebüßt. Das Alter der Farbstofflagg. übt keinen Einfluß auf die Entfärbungsdauer aus; Kaliumdichromat u. Kupferammoniumsulfat verhindern die Rk., Formalin erst in größeren Mengen, als zur Milchkonservierung nötig sind. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 49—57. Februar. Güstrow.)

RÜHLE.

D. Sidersky, *Milchfettbestimmung*. An Stelle der Kalilauge verwendet Vf. zur Isolierung des Fettes in dem SOXHLETSchen Milchfettbestimmungsverf. Schwefelsäure und scheidet dadurch das gesamte Fett ab, während durch das Alkali ein Teil bereits verseift wird. Zu 100 ccm Milch fügt man langsam unter leichtem Bewegen 50 ccm arsenfreie H_2SO_4 von 66° Bé.; hierauf setzt man ebenfalls langsam 50 ccm W. hinzu und kühlt auf 15° ab. Nun gibt man 60 ccm Ä. hinzu, welcher mit Schwefelsäure (1 : 3) behandelt ist, schüttelt einige Male um u. bestimmt nach dem Absetzen D. der Ätherfettschicht bei 15°. Aus einer beigegebenen Tabelle (s. Original) entnimmt man sofort den Fettgehalt pro 100 ccm Milch. Bei genauer Innehaltung der Vorschriften, besonders bei langsamer H_2SO_4 und darauffolgendem Wasserzusatz erhält man sehr gute Resultate. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 22 bis 24. 15/1.)

DITTRICH.

C. Carrez, *Bestimmung des Milchzuckers in der Milch*. Zur Vorbereitung der Milch für die Bestimmung der Lactose mittels FEHLINGScher Lsg. oder durch Polarisation versetzt Vf. zwecks Klärung u. Ausfällung auch der letzten Spuren Albumin 50 ccm Milch, event. unter Zugabe abgemessener Mengen mit je 5 ccm einer Lsg. von 150 g Ferrocyankalium, bezw. 300 g Zinkacetat im Liter, schüttelt gut um u. filtriert. Die Berechnung des Milchzuckers erfolgt unter Benutzung einer Reihe von Formeln, welche im Original nachzusehen sind. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 17—22. Jan. Lille. Med.-pharm. Fakultät.)

DITTRICH.

Hans Kreis, *Einfluß der Ranzidität auf die Baudouinsche Sesamölreaktion*. Vf. bespricht die Arbeit von LAUFFS u. HUISMANN (Chem.-Ztg. 31. 1023; C. 1907. II. 1760). Zuerst gibt er eine Zusammenstellung der bekannten Farbenrkk. des Sesamöles. Dann wendet er sich auf Grund seiner Erfahrungen gegen die Ansicht, daß schon eine Ranzigkeit, wie sie in Fetten stets vorliegen kann, imstande sei, die Furfurol-Salzsäurerk. derart abzuschwächen, daß sich so das Sesamöl nicht mehr nachweisen ließe. Ein Sesamöl, daß diese Rk. nicht mehr gibt, mußte schon so verdorben sein, daß es hierzulande kaum mehr zur Herst. von Speisefetten verwendet werden könnte. Ferner hebt Vf. hervor, daß die Ursache dieser Rk. nicht das Sesamin, sondern das Sesamol ist. Bei Sesamölen, denen das Sesamol künstlich entzogen worden ist, muß freilich die Rk. ausbleiben. — Die BISHOPSche und die BISHOP-KREISSche Verdorbenheitsrkk. treten nicht allgemein mit ranzigen Fetten ein, sondern nur, wenn eine bestimmte Art des Ranzigseins vorhanden ist. Vf. hat mehrfach beobachtet, daß Fette und Öle auch im Dunkeln gebleicht und talgig werden und dann ebenfalls seine Verdorbenheitsrkk. zeigen, in allen diesen Fällen handelt es sich nicht um eine wesentliche Säureabspaltung, es zeigte sich, daß Sesamöle mit Säuregraden bis gegen 20 nicht die geringste BISHOPSche Rk. gaben, und daß stark saure Fette sich ebenso der Verdorbenheitsrkk. gegenüber verhielten. Talgigsein kann auch gleichzeitig mit hohen Säuregraden vorkommen, aber es braucht dies nicht immer der Fall zu sein. Weiterhin gibt Vf. die Überlegungen an, die seinerzeit zur Entdeckung der BISHOP-KREISSchen Rk. führten, die sich zum Teil mit den Ansichten, die LAUFFS u. HUISMANN nachträglich auseinandersetzen, decken.

Zum Schluß werden noch einige Verss. beschrieben, die ergeben, daß Baumwollsamöl auf die Nuancen der Furfurol-Salzsäurerk. einen gewissen Einfluß aus-

übt. Als nicht allgemein zutreffend hält Vf. die Anschauung, daß auch eine Verstärkung der Intensität oder eine Reaktivierung durch das Baumwollsaamenöl stattfindet. (Chem.-Ztg. 32. 87—89. 25/1. Basel.) HEIDUSCHKA.

Géza Ansterweil u. Paul Pacottet, *Esterbestimmung im Wein*. Das zum Patent angemeldete Verf. besteht darin, daß man zunächst den Wein neutralisiert u. im luftverd. Raum destilliert u. dann im Destillat die Ester durch Verseifung bestimmt. Der hierbei benutzte, im Original abgebildete u. von J. ADNET, Paris, angefertigte *Destillationsapparat* besteht im wesentlichen aus einem mit dem Kühler u. der Vorlage verbundenen CLAISENSchen Kolben. Dieser ist in einen zweiten, größeren Kolben, der einen Rückflußkühler trägt, konzentrisch eingeschmolzen. In dem inneren Kolben befindet sich der zu destillierende Wein, in dem Zwischenraume zwischen beiden Kolben Ä. oder Bromäthyl als Heizflüssigkeit. Das Ganze wird auf dem Wasserbade erwärmt. Die Vorlage wird mit Eis und Kochsalz gekühlt. Man destilliert binnen ca. 20 Min. 100—250 ccm Wein bei 60 mm Druck, bis ca. ein Drittel der Fl. (vgl. PACOTTET, *Vinification*, II. Edit. 1908) übergegangen ist, kocht das Destillat 1 Std. lang mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH am Rückflußkühler u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 zurück. Die Ester werden als Äthylacetat berechnet. (Chem.-Ztg. 32. 112—13. 1/2. Paris. Inst. Nation. Agronom., Lab. de Viticult.)

HABN.

L. Mathieu, *Verkaufswert der Weine und ihr Gehalt an flüchtigen Säuren*. (Vgl. Rev. intern. des falsific. 20. 42. 95; C. 1907. II. 488. 1557.) Die Grenzen des *Gehalts an flüchtigen Säuren* im normalen Wein werden sehr verschieden angenommen; häufig werden schon Weine mit wenig über 1 g Essigsäure im Liter als mit einem Stich behaftet angesehen. Nach Ansicht des Vfs. läßt sich eine für alle Weine gültige Zahl als höchster zulässiger Gehalt an flüchtigen SS. nicht angeben. — Die flüchtigen SS. des Weins bestehen im wesentlichen aus Fettsäuren, Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure, von welchen die Essigsäure bei weitem überwiegt. Schweflige S. ist nur in minimaler Menge vorhanden; Kohlensäure wird bei den üblichen Bestimmungsmethoden vorher verjagt oder außer Acht gelassen. Die Essigsäure entsteht zum Teil normalerweise bei der alkohol. Gärung, zum Teil, neben anderen Fettsäuren, bei nachfolgenden Bakteriengärungen, also Weinkrankheiten. Im allgemeinen nimmt der Gehalt der Weine an flüchtigen SS., eben infolge Bakterientätigkeit, beim Lagern langsam zu. Eine Abnahme kann durch Lüftung oder Esterbildung veranlaßt sein, beides nur in beschränktem Maße. In essigsäurereichen Weinen kann man eine Verminderung der S. dadurch erzielen, daß man Mykoderma sich auf dem Wein entwickeln läßt u. im geeigneten Moment unterdrückt. — Aus den Analysen von 191 normalen Weinen geht hervor, daß ihr Gehalt an flüchtigen SS. je nach Lage, Jahrgang und Alter innerhalb weiter Grenzen, 0,17 bis etwa 1 g im Liter, schwankt. — Durch Kosten der Weine allein kann man auch bei großer Übung nicht immer über den Gehalt an flüchtigen SS. urteilen; der Geschmack ist vielmehr außerdem noch abhängig von der Natur der flüchtigen SS. und von anderen Elementen, die bald den sauren Geschmack abschwächen (A., Zucker), bald erhöhen (nicht flüchtige SS., Kohlensäure). — Die Best. der flüchtigen SS. und die Kostprobe müssen zur Beurteilung der Güte eines Weines stets nebeneinander ausgeführt werden und sich gegenseitig ergänzen. Die Entscheidung, ob ein Wein ein mit Erhöhung des Gehalts an flüchtigen SS. verbundenen Stich hat oder nicht, läßt sich am besten durch einen Vergleich mit normalen Weinen der gleichen Herkunft erbringen, nicht aber durch Festsetzung eines für alle Fälle gleichen Normalwertes. Man wird danach die Weine in 3 Klassen einteilen: 1. Normalen, verkaufsfähigen Wein, 2. Wein an der Grenze der normalen, u. 3. anormalen, durch Essigstich veränderten Wein. (Bull. de l'Assoc. des Chim.

de Sucr. et Dist. 25. 544—65. Nov. 1907. Beaune (Côte d'Or). Weinstation von Burgund.) MEISENHEIMER.

C. Mannich und J. C. Herzog, *Über die Wertbestimmung von Xeroformverbandstoffen*. (Vgl. FRIEDRICH, Apoth.-Ztg. 15. 840; C. 1901. I. 209.) Zur Best. des Bi-Gehalts in Xeroformverbandstoffen kann man sich folgender Methode bedienen: 10 g Xeroformgaze werden mit 100 ccm einer Mischung aus 99 Teilen Aceton und 1 Teil HCl (38%) übergossen und 1 Stunde unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Von 50 ccm der farblosen Fl. wird das Aceton bei mäßiger Wärme verdunstet, der Rückstand mit h. HCl (ca. 3%) aufgenommen, wobei Wismutchlorid in Lsg. geht, und das ungelöst bleibende Tribromphenol abfiltriert. In der Lsg. wird das Bi quantitativ mit H_2S als Bi_2S_3 gefällt. Letzteres gibt, mit 1,888 multipliziert, die entsprechende Menge Xeroform. Dabei ist der Gehalt des Xeroforms an Wismutoxyd zu 48% angenommen. (Apoth.-Ztg. 23. 77 bis 78. 29/1. 113. 8/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Johannes Knick, *Neue Maschinen und Verfahren auf dem Gebiete der Trocknung flüssiger Substanzen*. Vf. beschreibt eine Walzentrocknungsmaschine, die es ermöglicht, fl. Substanzen bei Temperaturen unter 100° zu trocknen. Der App. besteht aus einer Trockentrommel von möglichst großen Abmessungen, auf welche die zu trocknenden Substanzen durch eine Zubringerwalze in feiner gleichmäßiger Schicht aufgetragen u. nach einer Umdrehung in Form eines dünnen fortlaufenden Streifens durch ein Messer abgeschabt werden. Die Trommel ist isoliert durch einen Mantel, der mit einem kräftigen Ventilator versehen ist. Der App. wird zur *Trocknung von Milch* benutzt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 627—28. 1/12. 1907.) BRAHM.

Steger, *Baukörper von geringem Wärmeleitungsvermögen für die Hüttenindustrie*. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden, poröse Steine herzustellen, welche infolge der in den Poren enthaltenen Luft schlechte Wärmeleiter sind und sich deshalb für alle die Fälle eignen, in denen ein Raum dauernd eine bestimmte Eigentemperatur haben soll. Ausführlicher aufmerksam gemacht wird auf die *Hourdis*. Es sind das von Hohlräumen durchzogene, aus Tonen mit etwa 5% MgO , 7—8% Fe_2O_3 und 12% CaO hergestellte Steine, die gut isolieren, bis 1000° aushalten und sich auch zu Decken etc. eignen. (Stahl u. Eisen 27. 1697—99. 20/11. 1907. Charlottenburg.) ETZOLD.

A. Rakowski, *Zur Frage der chemischen Wasserreinigung*. Zur Reinigung der natürlichen Wässer muß man Ca- u. Mg-Salze entfernen. Die hierzu notwendigen Mengen von Soda und Ätzkalk berechnet man auf Grund der sorgfältig ermittelten Gesamtanalyse oder nach abgekürzten Methoden. Der Vf. hat die Verfahren von KNÖFLER-KALMANN, WARTH, GRÖGER, GARDNER u. LLOYD, VIGNON u. MEUNIER einer experimentellen Kritik unterworfen und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die Rk. zwischen Alkalien, CaO , $NaOH$, Na_2CO_3 , u. den Salzen der natürlichen Wässer vollzieht sich mit meßbarer und nicht großer Geschwindigkeit. Man muß daher alle Bestst. nach Beendigung der Rk. ausführen. Diese kann durch Erhöhung der Temperatur bedeutend beschleunigt werden. Ist die Zeitdauer, in der ein Wasser gereinigt werden soll, gegeben, so muß man diejenige Temperatur bestimmen, bei welcher die Rk. unter diesen Bedingungen noch zu Ende geht. —

2. Die Rk. zwischen den Alkalien und den Salzen der natürlichen Wässer ist umkehrbar. Die Ignorierung dieser Tatsache bildet einen Übelstand aller vom Vf. untersuchten Methoden zur Best. der für die Wasserreinigung notwendigen Massen Soda und Kalk. — 3. Drei von den studierten Methoden, die von KNÖFLER-KALMANN, GARDNER-LLOYD und von VIGNON-MEUNIER haben so große Fehler, daß die durch sie erhaltenen Daten keine reale Bedeutung besitzen. — 4. Die Methode von WARTH liefert befriedigende Resultate, wenn man einen für jedes W. empirisch zu bestimmenden Überschuß an Alkali nimmt. — 5. Die Methode von PFEIFER zur Best. von MgO in Wässern gibt keine zuverlässigen Daten, da Kalk durch den Magnesiumhydroxydnd. deutlich adsorbiert wird. — 6. Für W. von mittlerer Härte (bis zu 30 Härtegraden) erscheint die Methode von GRÖGER am geeignetsten. — 7. Für sehr hartes W. (höher als 30 deutsche Härtegrade) erweist die Umkehrbarkeit der Rk. zwischen Alkalien und Salzen des W. einen deutlichen Einfluß auf die Resultate der Wasserreinigung, und die Methode von GRÖGER liefert unbefriedigende Resultate. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1044—61. 18/1. 1908. [April 1907.] Moskau. Chem. Zentrallab. d. Finanzminist.) LUTZ.

P. Rohland, *Die Tone als semipermeable Wände und Mittel zur Klärung von Fabrik- und Abwässern*. In der früheren Abhandlung hatte Vf. darauf aufmerksam gemacht, daß die Gesetzmäßigkeit, nach der koagulierte Kolloide von einer Kolloid-lsg. nichts aufnehmen, nicht streng gültig ist (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 455; C. 1905. II. 424). Die Diffusionsgeschwindigkeit weist nur große Unterschiede in den Beträgen auf, indem sie umso größer ist, je ausgesprägter die Krystalloidnatur eines Stoffes ist, und um so kleiner, je mehr die Kolloidnatur hervortritt. Bei der Kieselsäure ist sie gleich Null. Hochplastische Tone aus Striegau in Schlesien verhalten sich ebenso, adsorbieren aber kompliziert zusammengesetzte kristalloide Farbstoffe. Zum Laboratoriumsvers. wird lufttrockner, fein gepulverter Ton mit der betreffenden Lsg. bis zur Koagulation zusammengerrührt, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas S., nach einigen Tagen wird W. hinzugegeben und von den festen Anteilen getrennt. Zu den adsorbierbaren Farbstoffen gehören Berlinerblau, Anilinblau, Anilinrot, Malachitgrün, Fluorescein, Aurin, Carmin. Die Adsorptionsfähigkeit ist auf der großen Zahl von Grenzflächen der Kolloidstoffe begründet. Diese ist um so größer, je plastischer die Tone sind. Diese Eigenschaften leiten zu dem Gedanken, die Tone zur Klärung von Fabrik- u. Abwässern zu benutzen, was schon von J. DE MOLLENS und von GUNKEL, Halle, mit Erfolg in die Praxis umgesetzt worden ist. Letzterer hatte die sauren Abwässer der Paraffinfabrik verbessert und geklärt. Nach den obigen Ausführungen sind aber die Tone nur von ausgesprochenem Erfolg bei den Abwässern der Industrie der Kohlehydrate, Stärkefabriken, Gerbereien, Färbereien, Leimsiedereien, Zuckerfabriken, Papierfabriken, Brennereien. Für die Reinigung städtischer Abwässer käme das Reinigungsverf. mit Tonen auch in Betracht. Es wäre dadurch ein Absatzgebiet für die sonst nicht recht verwendbaren hochplastischen schwarzen Tone geschaffen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 177—79. Dez. 1907. Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

M. G. Levi, *Über die technische Darstellung von Borax*. Vf. bespricht die bisherigen Verf. zur Darstellung von Borax u. beschreibt dann seine eigene elektrolytische Methode (Italienisches Patent 81537), über die er bereits auf dem VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom kurz berichtet hat. Die Methode besteht in der *Elektrolyse der Lsgg. von Borsäure und Chlornatrium*, die durch ein poröses Diaphragma voneinander getrennt sind. Die Borsäure bildet die Kathoden-, die NaCl-Lsg. die Anoden-Fl.; bei Einwirkung des elektrischen Stromes

wandert das Na-Ion zur Kathode, wo es mit Borsäure je nach der Menge des Na ein Natriumborat bestimmter Zus. bildet, gleichzeitig entwickelt sich an der Anode Cl u. an der Kathode H. Als Elektroden eignen sich Kathoden aus Eisen oder noch besser aus Blei, da dieses gar nicht, Eisen dagegen unter den gewählten Versuchsbedingungen von Borsäure angegriffen wird. Als Anoden dienen galvanische Kohlenplatten von A. LESSING in Nürnberg, als Diaphragmen bewährten sich ПУСКАЛСche Zellen der Berliner Porzellanmanufaktur, bezw. von VILLEROY und BOCH in Mettlach. Die Verss. wurden, außer im Laboratorium, noch im Großen in Larderello ausgeführt. Auch denaturiertes NaCl kann, statt reinen Kochsalzes Verwendung finden. Da eine gesättigte Lsg. von Borsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur etwa 4% S. enthält, demgemäß nur eine geringe Leitungsfähigkeit aufweist u. zu verd. Lsgg. von Borax liefern würde, erhitzt Vf. die Zellen auf etwa 60—70° u. kann so mit etwa 15%ig. Borsäurelsgg. arbeiten. Am geeignetsten für die Boraxfabrikation sind die Lsgg. von 99,5%ig. raffinierter Borsäure, aber auch 95%ig. u. 82%ig. S. ist verwendbar. Die Hauptverunreinigungen der rohen 80%ig. Borsäure sind Ca-, Mg-, Na-, K- u. NH₄-Salze (hauptsächlich Sulfate) nebst in ihrer Natur noch nicht aufgeklärten organischen Substanzen, die aber sämtlich nicht störend wirken. Zur Erlangung guter Krystalle von Borax verfährt man wie bei den früheren rein chemischen Methoden. Das elektrolytische Verf. bietet außer anderen Vorteilen noch den Gewinnung von Cl, das z. B. nach der Methode von Vf. u. MIGLIORINI (Ital. Pat. 85175; ferner Gaz. chim. ital. 37. II. 122; C. 1907. II. 1585) im H zu HCl verbrannt werden kann. (Gaz. chim. ital. 37. II. 562—77. 31/12. [Oktober] 1907. Pisa. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Joseph W. Richards, *Die elektrothermische Herstellung von Eisen und Stahl*. Die Arbeit behandelt bekannte Verf. der elektrothermischen Herst. von Stahl und der elektrothermischen Reduktion von Eisenerzen. (Journ. Franklin Inst. 164. 443 bis 459 u. 165. 47—58. Januar 1908. [10/10. 1907.]) MEUSSER.

L. Rivière, *Fabrikation, Verwendung und Wiedergewinnung der Kieselfluorwasserstoffsäure in der Zuckerfabrikation und Brenneret*. In von dem Vf. konstruierten, kontinuierlich wirkenden Apparaten läßt sich *Kieselfluorwasserstoffsäure* zu sehr billigem Preise herstellen, besonders wenn man an Stelle von CaF₂ bei der Fabrikation durch Wiedergewinnung der Kieselfluorwasserstoffsäure ihre Alkalisalze oder fluorhaltige Abfälle der Superphosphatindustrie verwendet. Zur Verwendung in der Zuckerfabrikation eignet sich besonders das ll. *Zinkfluorsilicat* zum Ausfällen von Kalium u. Natrium, wobei gleichzeitig auch andere mineralische u. organische Verunreinigungen mit niedergerissen werden. In ähnlicher Weise kann die *Kieselfluorwasserstoffsäure* auch in der Brenneret gute Dienste leisten (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 248; C. 1905. II. 1561). — Aus dem Gemenge von Kalium- und Natriumfluorsilicaten läßt sich die *Kieselfluorwasserstoffsäure* durch Behandlung mit Natriumbisulfat oder überhitztem Dampf wiedergewinnen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 603—5. Dez. 1907.) MEISENHEIMER.

Theodor Koydl, *Rohrzuckerstudien*. Vf. behandelt eingehend die Frage: „Wie sieht ein gut affinierbarer Zucker aus? Wie erzeugt man einen solchen Zucker?“ an der Hand von Beispielen. Eine gute Affinierbarkeit wird bedingt durch eine günstige Form und ein günstiges Größenverhältnis der Krystalle, besonders in frischem Zustand. Nach längerem Lagern und Austrocknen läßt ein anhaftender, guter Sirup Krystallmehl bei völligem Erstarren fallen und bereitet infolgedessen dem Durchgange des Deckmittels Hindernisse. Dauernd gut affinierbare Zucker resultieren nur, wenn neben günstiger Krystallform der Muttersirup vor dem Zentri-

fugieren der Füllmasse möglichst bis zu wirklicher, nicht krystallisierbarer Melasse herunter gekocht ist. Ein Fragebogen wird noch mitgeteilt, durch dessen Beantwortung sich Beziehungen zwischen Arbeitsweise und Affinierbarkeit gewinnen ließen. Nach Ansicht Vfs. ist es möglich, überall nur gut affinierbare Zucker zu erzeugen. Unter letzteren versteht man solche, die schon bei ihrer Erzeugung dem Rohzuckerfabrikanten die wenigsten Schwierigkeiten gemacht haben. Im rationellen Koch- und Maischbetrieb scheint der Schwerpunkt zur Erzielung guter Affinierbarkeit zu liegen. Den bestraffinierbaren Zucker wird jene Fabrik erzeugen, in welcher der Arbeit die rationellste Sorgfalt gewidmet wird. Ein ungünstiges Nichtzucker-Verhältnis (Asche: organ. Nichtzucker) ist kein Hindernis zur Erzielung gut affinierbarer Zucker. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 897—911. 3/2. Nestomitz.)

BRAHM.

Richard Böhme, *Über die Fabrikation von Kakaos mit bestimmtem Fettgehalt*. Vf. hat sich eingehend mit der Frage des Fettgehalts der gerösteten u. entschälten Kakaobohnen, sowie der für die Kakaopulverfabrikation in Betracht kommenden Kakaomassen befaßt, vor allem sich aber auch mit der *Entölung* der MM. in Großbetriebe beschäftigt und teilt die dabei gemachten Erfahrungen mit. In einer Tabelle hat Vf. möglichst vollständig die bekannten und die auch nicht veröffentlichten Fettzahlen von verschiedenen Bohnensorten, von präparierten u. unpräparierten Kakaomassen mehrerer deutscher Firmen zusammengestellt. Daraus ergibt sich, daß nach 1900 so niedrige Werte, wie sie besonders ZIPPERER (Die Schokoladenfabrikation, Berlin 1901) fand, nicht wieder festgestellt worden sind, und daß man für *Kakaomassen*, d. h. für geröstete, gereinigte und gemahlene Kakaobohnen einen Mindestfettgehalt von 52% und einen Höchstgehalt von 59%, für mit fixen Alkalien präparierte MM. einen Mindestfettgehalt von 50% in der Trockensubstanz annehmen kann. Der Höchstwert von präparierten Kakaomassen wird, je nach der Menge der verwendeten Alkalien, zwischen 57,2 und 59% liegen können, erreicht wird derselbe nur von aus Thomébohnen hergestellten Kakaomassen.

In bezug auf die Fettgehaltdeklaration von *Kakaos* (vgl. MATTHES, Die Schokoladen- und Zuckerwarenindustrie 1907. Nr. 37. 14/9) stellt Vf. fest, daß die *Herstellung von Kakaos* mit annähernd bestimmtem Fettgehalt, d. h. auf ca. 1—3% genau, möglich ist, ohne jedesmalige Unters. des Pulverfabrikats, wenn der Fettgehalt der zur Verwendung kommenden Kakaomassen einmal bestimmt ist, u. diese Fettzahlen der Abpreßberechnung zugrunde gelegt werden. Ferner führt er genau aus, auf welchen Wegen die Herst. von *Kakaos* mit über 20% Fett und die Vermeidung der Unterschreitung einer auf 20% festgesetzten Fettgrenze bei einiger Beschränkung des Fabrikanten möglich wäre. Die Frage, warum die untere Grenze des Fettgehalts auf 20 u. nicht 25% festgelegt werden muß, beantwortet Vf. dahin, daß die Gefahr der Unterschreitung bei 25% ganz bedeutend größer sein würde. Um Kakaomasse so weit zu entölen, daß sie nur noch ca. 15—16% Fett in der Trockensubstanz enthält, muß ein Druck von ca. 400 Atm. längere Zeit auf das heiße Preßgut einwirken. Zum Schluß bemerkt Vf. noch, daß, um Differenzen auszuschließen, eine Einigung auf eine bis in alle Einzelheiten genau festgelegte Bestimmungsmethode des Fettgehalts am Platze wäre. (Chem.-Ztg. 32. 97—99. 29/1. 110—12. 1/2. Köln. Firma GEBR. STOLLWERK, A.-G.)

HEIDUSCHKA.

Leo Ubbelohde, *Bestimmung der Siedegrenzen von Petroleum*. Die Vorzüge der nicht unterbrochenen Destillationsweise gegenüber der unterbrochenen sind vor allem Zeitersparnis, Einfachheit der Versuchsausführung u. bessere Übereinstimmung der Wiederholungsverss. Vf. hat nun in Gemeinschaft mit D. Holde einen *App. für ununterbrochene Dest.* hergestellt, mit dem die vollständige Dest. nur 20 Min.

dauert, wobei beliebig viele Fraktionen aufgefangen werden können. Vergleichende Destillationsverss. mit diesem App. (Abbildungen im Original — Verfertiger des App.: SOMMER & RUNGE, Berlin, Wilhelmstr. 122) wie mit dem älteren unterbrochenen ENGLERSchen Verf. und dem LE BEL-HENNINGERSchen Aufsatz werden mitgeteilt. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25, 261—67. 1907. Karlsruhe. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

A. Dosch, *Beurteilung der Verbrennungsvorgänge bei Feuerungsanlagen*. In ausführlicher Weise beschreibt Vf. die Einrichtungen u. Methoden, die dazu dienen, dem Heizer Angaben zu liefern, in welcher Weise die Verbrennung erfolgt, u. was für Vorkehrungen zu treffen sind, um dauernd eine gute Verbrennung zu erreichen. Die Ermittlungen erstrecken sich auf die Messung des Zuges oder des Unterdruckes, mit dem die atmosphärische Luft durch die Rostspalten zum Brennstoff tritt, oder mit dem die Gase durch die Gaszüge nach dem Schornstein abgesaugt werden. Ferner wird berücksichtigt die Ermittlung der Temperaturen, entweder der im Feuerraum oder der in den Gaszügen vorhandenen, besonders aber derjenigen Temperatur, welche die Gase am Ende der Feuerung oder im Fuchs aufweisen. Die Zugmeßeinrichtungen werden genau beschrieben, ebenso die Best. des CO_2 -Gehaltes der Verbrennungsgase. Auch über kombinierte *Gasanalytoren* finden sich wertvolle Angaben. Alle Apparate liefert die Firma G. A. SCHULTZE, Berlin-Charlottenburg. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 393—96. 1/8. 421—26. 15/8. 449—53. 1/9. 473—77. 15/9. 1097.) BRAHM.

J. W. Lamb, *Die natürlichen Farbstoffe, welche noch bei der Lederfabrikation verwendet werden*. Das in verschiedenen Qualitäten u. Farben vorkommende *Blauholz* (Jamaica, St. Domingo u. Honduras) ist für die Schwarzfärbung des Leders in Verbindung mit Fe-Salzen noch immer stark im Gebrauch. Es wird in Form von Spänen, meist aber in Form von trockenem, dickflüssigem oder „kristallisiertem“ Extrakt verwendet. Der Farbstoff des Blauholzes ist *Hämatoxylin*, das durch Oxydation in *Hämatein* übergeht. Blauholz mit Eisen gibt ein Violett-schwarz; um ein Tiefschwarz zu erhalten, setzt man dem Blauholz etwas Gelbholz, u. dem Fe etwas CuSO_4 zu. Vf. beschreibt verschiedene Methoden zur Erzielung eines Schwarz auf vegetabilisch gegerbte Leder, Chromleder u. dergl. Es gibt einige Anilinschwarz, die in 1% ig. Lagg. auf Leder gebürstet, ganz gutes Schwarz liefern; immerhin sind aber die so erzeugten Farben nicht so schön u. reibeicht wie Blauholzschwarz; für Schwarz auf Wollfellen und Alaunleder ist Blauholz nicht durch Teerfarbstoffe zu ersetzen.

Gelbholz wird als Zusatz von Blauholz für Schwarz gebraucht, außerdem mit Gambier zusammen zum Mordancieren von Chromleder für Braun, hauptsächlich aber zum Färben von Handschuhleder. — *Orleans* (span. u. franz.) wird besonders zum Färben der „Londoner Farbe“, eines hellen, gelblichen Braun verwendet, meist mit Zusatz von wenig Chrysoidin oder Orange II. Es färbt kalt sehr gleichmäßig. — *Curcuma*, *Wau*, *Kreuzbeeren*, *Quercitron*, *Flavin* und *Grünholz*. Curcuma wird als Ersatz für Safran gebraucht, die übrigen geben gute Töne auf Alaunleder. Kreuzbeeren werden zum Färben von Handschuhleder verwandt. Flavin, das Einw.-Prod. von H_2SO_4 auf Quercitron, gibt auf Alaunleder rötliche, auf Chromleder grünliche Gelbtöne. — *Rothholz*, *Fernambukholz*, *Cambalholz*, *afrikanisches Rothholz*, *Sandelholz* u. *Krapp* finden noch für Chromleder, besonders aber für Alaunleder Verwendung. — *Orseille* oder *Persio* kann neutral, sauer oder alkal. gefärbt werden. Man gebraucht es zum Überfärben von Marrontönen mit oder ohne Zusatz von etwas Indigocarmin. — *Cochenille* wird kaum noch verwendet, da sie zur Erzielung eines lebhaften Scharlachs ein Vorbeizen des Leders mit Sn-Salzen erfordert. — *Catechu*

wird in England hauptsächlich zum Grundieren gebraucht. Zum Nachgerben von Persischleder kann er vorteilhaft Sumach ersetzen. (The Leather Trades' Review 40. 664. 11/9. 1907; 41. 27. 8/1. 1908; Collegium 1908. 39—44. 1/2.) VOLLAND.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 194048 vom 6/3. 1907. [9/1. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erhöhung der Wasch- u. Wasserechtheit substantiver Färbungen auf pflanzlicher Faser.* Eine den Anforderungen der Praxis genügende Wasch- u. Wasserechtheit substantiver Färbungen wird nun dadurch erzielt, daß man sie einer Nachbehandlung mit Magnesiumsalzen (Magnesiumsulfat), zinn-sauren Salzen (zinn-saurem Natrium) u. alkal. wirkenden Mitteln (Natronlauge) unterwirft.

Kl. 8n. Nr. 193349 vom 27/2. 1906. [27/1. 1908].

Chemische Fabriken vorm. Weller-ter-Meer, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung neuer, besonders zum Druck geeigneter Schwefel-farbstoffpräparate.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß viele Schwefel-farbstoffe, insbesondere die von nitrierten und amidierten Phenolen, von Diphenylaminderivaten, von Indophenolen, m-Diaminen und von Derivaten und Substitutionsprodd. der genannten Gruppen sich ableitenden Prodd., wie die verschiedenen Auronalschwarzmarken, Schwefelschwarz T extra, Thiophenolschwarz, Immedialschwarz NN, Katigenschwarz TG, Vidalschwarz, Immedialindon, Katigengrün B, Auronalgelb 2G, mit einer solchen Menge Schwefelalkali behandelt, daß das Produkt keine Rk. auf freies Schwefelalkali gibt (Kupfer-, bezw. Silbermetall nicht schwärzt), meist unter Ammoniakentw. u. Temperatursteigerung neue Verb. ergeben, die keine Schwefelalkalirk. mehr geben, eine etwas erhöhte Färbkraft zeigen u., was von besonderem Wert ist, infolge ihrer fein verteilten Form zum Druck hervorragend geeignet sind, ohne daß der stattgehabte Zusatz von Schwefelalkali Schwärzung der Kupferwalzen verursacht. Durch konz. Ätzalkali wird aus diesen neuen Verb. schon in der Kälte Schwefelalkali abgespalten, während verd. Ätzalkali u. alkal. reagierende Salze, wie z. B. Soda, diese Abspaltung erst bei höherer Temperatur wie beim Dämpfen bewirken, worauf die Fixierung der neuen Farbstoffe beim Dämpfen beruhen dürfte. Durch Zusatz von präcipitiertem Schwefel wird die Intensität und Echtheit der Drucke noch erhöht.

Kl. 12a. Nr. 194567 vom 13/12. 1906. [27/1. 1908].

Konrad Kubierschky, Braunschweig, *Kolonnenapparat zur Ausführung von Destillationen, Absorptionen od. dgl.* Die Neuerung bezieht sich auf solche der Dest., Absorption, Kühlung od. dgl. dienende, mit Füllmaterial wie Koks, Kugeln, Röhrchen, Sieben, Platten od. dgl. gefüllte und mit Fl. berieselte Kolonnen, bei denen die aufsteigenden Gase oder Dämpfe durch die Wechselwrkg. mit der ihnen entgegenströmenden Fl. spez. schwerer werden, und bei welchen infolgedessen leicht störende Unterströmungen, wie z. B. bei der Austreibung von Brom aus Kaliendlaugen mittels Wasserdampfs, entstehen. Um diese zu vermeiden, werden nun die durch horizontale, nur für die Fl., aber nicht für Gase, durchlässige Zwischenwände gebildeten Kammern mit Hilfe von Gasleitungs-röhren derart verbunden, daß die Gase oder Dämpfe von dem unteren Teil jeder Kammer nach dem oberen Teil der nächsthöheren geleitet werden. Infolgedessen wird der sonst vor-

handene reine Gegenstrom in eine Reihe systematisch miteinander verbundener Gleichströme, in denen störende Unterströmungen unmöglich sind, zerlegt. Denn das Gasgemisch tritt in jede Kammer von oben ein, sinkt, durch die Wechselwirkung mit der die Decke der Kammer durchdringenden Fl. schwerer werdend, auf den Boden der Kammer u. wird durch das von oben nachströmende leichtere Gasgemisch in die hier mündenden Gasleitungsrohren und durch diese in den oberen Teil der nächsthöheren Kammer gedrängt, in der sich alsdann der soeben beschriebene Vorgang wiederholt.

Kl. 12e. Nr. 194293 vom 30/5. 1906. [18/1. 1908].

Wilhelm Kußmaul, Kassel, *Füllkörper für Reaktionstürme*. Bei diesem Füllkörper für Reaktionstürme oder dergl., der in bekannter Weise mit geriffelter Oberfläche, schalenartiger Aushöhlung des Kopfteiles und in der Längsrichtung mit inneren Kanälen ausgebildet ist, wird vor allem eine bessere Ausnutzung der inneren Kanäle dadurch erzielt, daß sie mit schraubenförmigen Führungsrillen versehen sind, welche der herabrieselnden Fl. einen sehr langen Weg voranschreiben. Ferner ist durch Anordnung einer kuppenartigen Erhöhung im tiefsten Punkte der Aushöhlung des Kopfteiles dafür Sorge getragen, daß die Fl. sich gleichmäßig über die vorhandenen Führungskanäle verteilt. Die gewindeartigen Kanäle und rinnenartigen Vertiefungen gewährleisten ein langsames Abfließen der Fl., z. B. Säure, da diese Fl. gezwungen ist, den ganzen Stein mehrmals zu umlaufen.

Kl. 12e. Nr. 194445 vom 6/6. 1906. [23/1. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der österreichischen Patentanmeldung vom 10/11. 1904 gewährt.)

Franz Peter, Ternitz, N.-Österr., *Vorrichtung zur Abscheidung von festen oder flüssigen Körpern aus Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten*. Um bei Vorrichtungen zur Abscheidung von festen oder fl. Körpern aus Gasen, Dämpfen oder Fl., bei welchen sich an die Ablenkungsflächen, an denen sich die abzuscheidenden Teilchen niederschlagen, Rinnen anschließen, die zur Abführung der abgeschiedenen Teilchen dienen, die an den Ablenkungsflächen abgeschiedenen Teilchen möglichst rasch abzuleiten, damit sie sich nicht in großer Menge auf den Ablenkungsflächen, bezw. in den Rinnen ansammeln u. dann wieder von dem strömenden Medium mitgerissen werden, legt man nun die Rinnen in den Strom des zu reinigenden Mediums u. macht sie gegen die Stromrichtung hin offen; außerdem ordnet man die Längsausdehnung der Rinnen schräg (nicht senkrecht) zur Stromrichtung an. Durch diese Art der Anordnung der Rinnen wird bewirkt, daß das strömende Medium selbst die an den Ablenkungsflächen abgeschiedenen Teilchen in die gegen die Stromrichtung zu offenen Rinnen hineinbefördert und sodann zufolge der schrägen Anordnung der Rinnen trachtet, mit einer Komponente seiner Strömungsenergie diese abgeschiedenen Teilchen innerhalb der Rinne (längs derselben) weiter zu bewegen und dadurch rasch abzuführen.

Kl. 12f. Nr. 194325 vom 11/10. 1906. [18/1. 1908].

Heinrich Traun & Söhne, vormals **Harburger Gummi-Kamm Co.**, Hamburg, *Mit einem Schutzmantel umkleidetes Gefäß aus Paraffin zur Aufbewahrung von Flußsäure*. Blei und Glas haben sich als Ummantelung von Paraffingefäßen für Flußsäure nicht bewährt; ersteres macht die Gefäße zu schwer, letzteres ist zu zerbrechlich, auch wird es von durch Risse des Paraffins hindurchsickernde Flußsäure angegriffen. Diese Nachteile sollen nun bei Verwendung von *Hartgummi* zur Ummantelung, welches auch bei event. Brechen des inneren Paraffingehäuses

dem Gefäß genügend Säurefestigkeit verleiht, vermieden werden. Flußsäure von 70% Säuregehalt in diesen Gefäßen aufbewahrt und monatelang den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, behält infolge der bekannten Unangreifbarkeit des Paraffins die volle Stärke und bleibt vollkommen farblos und chemisch rein.

Kl. 12h. Nr. 193366 vom 7/7. 1906. [30/12. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H. Gelsenkirchen in Westf., *Verfahren zur Hintereinanderschaltung von Hochspannungsflammen in einem Hochspannungsstromkreis zwecks Herbeiführung endothermischer Gasreaktionen.* Diese Hintereinanderschaltung ist dadurch gekennzeichnet, daß jede Flammenstrecke, mit Ausnahme einer Strecke, durch hohe OHM'sche Widerstände oder Selbstinduktionsspulen überbrückt wird. Hierdurch wird die Hintereinanderschaltung beliebig vieler Hochspannungsflammen in einem Hochspannungsstromkreis unter gleichzeitiger Erhöhung des Leistungsfaktors im Stromkreise ermöglicht; es wird also die Ausnutzung der maschinellen Anlage in erheblicher Weise erhöht unter gleichzeitiger Vermeidung irgendwelcher Vorschaltwiderstände für den Arbeitsstrom oder entsprechend wirkender Drosselspulen. Von diesen vernichten nämlich erstere, d. h. die Widerstände, den größten Teil der aufgewendeten Energie, während zur Nutzarbeit in den Flammen nur ein geringer Bruchteil zur Anwendung gelangt, letztere, d. h. die Drosselspulen dagegen verzehren zwar keine nennenswerte Energie, verhindern aber eine einigermaßen annehmbare Ausnutzung der maschinellen Anlage. Obgleich beide, Vorschaltwiderstände wie Drosselspulen, den Leitungsfaktor also stark herabsetzen, mußten solche bisher, wenn eine beliebige Anzahl von Hochspannungsflammen hintereinandergeschaltet wurde, in den Arbeitsstrom der Flammen eingeschaltet werden, um den sonst eintretenden Kurzschluß zu verhüten. Dieser Kurzschluß erfolgt deshalb, weil in dem Augenblick, in welchem eine Zündung eintritt, der Widerstand der Flammenstrecke auf einen sehr geringen Betrag herabsinkt, zur Herbeiführung der Zündung jedoch eine Mindestspannung erforderlich ist, welche der Summe der einzelnen Elektrodenentfernungen entspricht, jedenfalls also bedeutend höher ist, als der Widerstand der Flammenstrecke im Moment der Zündung.

Kl. 12h. Nr. 193367 vom 21/12. 1906. [2/1. 1908].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Elektroden aus geschmolzenem Eisenoxyd beliebiger Herkunft.* Beim Schmelzen des zur Herst. dieser Elektroden dienenden Eisenoxyds entsteht stets ein Überschuß von Eisenoxydul, was für die Elektrode von großem Nachteil ist. Um diesem Mißstand zu begegnen, setzt man nun der Schmelze im Gießgefäß fein gepulvertes, nicht magnetisches *Eisenoxyd* zu, welches sich alsdann mit dem vorhandenen Oxydul zu *magnetischem Eisenoxyd* verbindet. Ein Überschuß an Oxydpulver schadet nichts, da es sich gleichmäßig in der Schmelze löst und homogen kristallisiert. An Stelle von Eisenoxyd kann man auch andere Oxyde, die sich mit Eisenoxydul verbinden, nehmen, z. B. *Chromoxyd, Manganoxyde*. Die so hergestellte homogen kristallisierende Schmelze wird alsdann in röhrenförmige, unten geschlossene Formen bekannter Art gegossen; die M. erstarrt allmählich im Gegensatz zu den Metallen von außen nach innen derart, daß sich zuerst an der Wand eine dünne, starre Schicht bildet, die sich allmählich nach innen verstärkt. Wenn diese dick genug geworden ist, gießt man den übrigen fl. Inhalt der Gießform in das Schmelzgefäß aus, um es für eine neue Charge zu verwenden. Die abgekühlte Elektrode wird alsdann zum Zwecke der Erhöhung ihrer Leitfähigkeit auf galvanischem oder sonstigem Wege im Innern mit dem Überzug eines Metalles versehen. Man kann aber auch in die in die Form eingegossene Schmelze vor ihrem Er-

starrten einen Stab einstecken, der aus einem gutleitenden, von dem geschmolzenen Eisenoxyd nicht angreifbaren Metall (z. B. Kupfer, Nickel oder dergl.) besteht und nach dem Erstarren der Elektrode mit dieser ein Stück bildet.

Kl. 12h. Nr. 193518 vom 9/6. 1905. [2/1. 1908].

Alfred Hauck, Schönlanke, *Verfahren zur Ausführung von Gasreaktionen mit Hilfe elektrischer Entladungen*. Das Verf. bezweckt, die bisher zeitlich, räumlich u. technologisch getrennt voneinander verlaufenden Vorgänge der B. und weiteren Umsetzung der gebildeten Verb. (*Umsetzung des elektrisch gebildeten Stickoxyds in Salpetersäure, Nitrate etc.*) zwecks Steigerung der energischen Ausbeute einander zu nähern. Zu diesem Zweck werden nun die in einem Reaktionsherd gebildeten Molekülgattungen — gemeinhin in statu nascendi — durch eine Fl., die den Reaktionsherd völlig oder zum Teil umgibt, chemisch gebunden oder kondensiert. Das Verfahren läßt sich beispielsweise wie folgt, ausführen. Taucht man eine unter Spannung stehende, relativ gut leitende Elektrode aus Metall, Kohle, Metalloxyden, Metallsalzen oder dergleichen, die von einer im kalten Zustande nichtleitenden Röhre umgeben ist, in eine Flüssigkeit ein und steht dieser Hohlröhre, bezw. Hohlkatode eine zweite, gleichfalls unter Spannung stehende Elektrode (Platte, Röhre od. dergl.) gegenüber, so kann man stets bei geeigneter Stromspannung u. Stromdichte stille bis laut knatternde u. flammenbogenartige elektrische Entladungen unter der Fl. hervorrufen. Führt man nun durch die erstgenannte Hohlkatode oder auf sonst beliebige u. geeignete Weise in diese Entladungszone, die innerhalb der Kondensationsflüssigkeit unterhalten wird, das gasförmige Reaktionsgemisch (Stickstoff-Sauerstoff od. dgl.) ein, so werden die in dem Herd der elektrischen Entladung gebildeten Reaktionsprod. von der diesen Reaktionsherd umgebenden Fl. sofort aufgenommen, kondensiert, chemisch gebunden oder chemisch umgesetzt. Bei der Stickstoffoxydation setzen sich beispielsweise die lediglich intermediär gebildeten Stickoxyde sofort in statu nascendi mit dem den Reaktionsherd (Lichtbogen oder sonstige elektrische Entladungsform) umgebenden Medium direkt zu höheren Verbindungsstufen (Salpetersäure, Nitrate, Nitrite etc.) um. In diesen wie in ähnlichen Fällen bedarf die B. des Endprod. keines Aufwandes von Fremdenergie, vielmehr kommt der dem Reaktionsherd zugeführten elektrischen Energie im eigentlichen Sinne die Aufgabe zu, den Reaktionsprozeß als solchen auszulösen und zu regeln. Als Bindungs-, bezw. Kondensationsflüssigkeit kommen außer W. und wss. Lsgg. feuerflüssige Schmelzen in Frage, die sich an der Bindung und B. der intermediären Reaktionsprod. beteiligen können. Dabei ist es nicht unbedingt erforderlich, daß die Entladungs-, bezw. Reaktionszone aus leuchtenden Flammenbögen od. dergl. besteht, vielmehr scheint es in manchen Fällen hinreichend zu sein, daß an einer oder beiden Elektroden hohe Energiedichten herrschen. Besonders geeignet für das vorliegende Verf. haben sich Verbundelektroden aus Leitern zweiter Klasse (vergl. Pat. 117214 u. 137788) erwiesen, welche auch unter k. Fl. einen Lichtbogen bilden, dessen Strombasis aus glühenden Metalloxyden od. dergl. besteht.

Kl. 12i. Nr. 193410 vom 23/10. 1906. [30/12. 1907].

Georg Weilnböck, Wels (Zellnerhof, Österr.), *Verfahren zur getrennten Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus der atmosphärischen Luft*. Dieses Verf. besteht darin, daß man die Luft in abgeschlossenen Gefäßen mit durch W. angefeuchteter Rinde von Bäumen u. Sträuchern z. B. von der sog. schwarzen Erle behufs Absorption des Sauerstoffs durch das Zellgewebe der *Baumrinde* in Berührung bringt und hierauf nach vorgängiger Entfernung des Stickstoffs aus dem Gefäß *Sauerstoff* durch Absaugen in Freiheit setzt. Die gebrauchte Rinde kann, da

sich nach längerer Einw. des absorbierten Sauerstoffs für die *Parfüm-* u. *Frucht-esterindustrie* verwendbare *Esterarten* bilden, von diesen durch Dest. befreit werden. Der Destillationsrückstand kann dann als Brennmaterial Verwendung finden. Eventuell kann auch die Rinde in der Weise regeneriert werden, daß man sie mit Körpern in Berührung bringt, die Wasserstoff entwickeln, worauf die Rinde die verlorene Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbieren, wieder erhält. Der absorbierte Sauerstoff ist teils chemisch, teils mechanisch gebunden, u. nur der letztere kann durch Absaugen gewonnen werden.

Kl. 121. Nr. 193559 vom 15/6. 1904. [7/1. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der französischen Patentanmeldung vom 14/10. 1903 gewährt worden.)

George François Jaubert, Paris, Verfahren zur Darstellung eines aktiven Sauerstoff enthaltenden Produkts. Zur Darst. dieses aktiven Sauerstoff enthaltenden Prod. läßt man *Borsäure* auf ein *Alkalisuperoxyd* einwirken, trennt den gebildeten, den aktiven Sauerstoff enthaltenden festen Körper von der Fl., wäscht und reinigt. Die auf diese Weise erhaltenen Verbb. stellen sich nicht als einfache Hydrate der Superoxyde dar, sondern zeichnen sich gegenüber diesen vielmehr durch ihre Haltbarkeit aus, denn sie sind noch bei Temperaturen beständig, bei welchen sich die Hydrate der Superoxyde bereits zersetzen. Das aus *Natriumsuperoxyd* erhaltene Prod. ist ein weißes, krystallinisches Pulver, in k. W. unl., das leicht frei werdenden, aktiven Sauerstoff enthält und energisch auf Permanganat einwirkt. Von dem *TANATARSchen* Perborat, $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (*Ztschr. f. physik. Ch.* 26. 132—33) unterscheidet sich das vorliegende, *Perborax* genannte Prod., $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$, äußerlich durch seine Krystallform; außerdem aber hat das neue Salz infolge seines geringen Gehaltes an aktivem Sauerstoff (4% statt 10% bei *TANATAR*) sehr wertvolle Eigenschaften für therapeutische Zwecke. So z. B. dient es als Mittel zum Einpulvern von Wunden (*BLOCH, C. r. de l'Acad. de Médecine de Paris* 1905. Februar), während der hohe Sauerstoffgehalt des *TANATARSchen* Salzes leicht Entzündungen hervorruft. Auch von den durch Einw. von *Borsäure* auf *Bariumsperoxyd* von *ETARD* dargestellten, aktiven Sauerstoff enthaltenden Salzen sind die vorliegenden verschieden. Da jedoch die Einw. der *Borsäure* auf das genannte Hydrat nur unvollständig ist, so sollen die *Barium-, Calcium- etc. -salze* durch doppelte Umsetzung zwischen dem gemäß vorliegendem Verf. erhältlichen Natriumsalze und einem l. *Barium-, Calcium- etc. -salze* (Chlorid, Nitrat) dargestellt werden. Das so erhaltene Bariumsalz weicht von dem von *ETARD* erhaltenen und der Formel BaB_2O_5 oder $\text{BaH}_4\text{B}_2\text{O}_7$ entsprechenden Salze wesentlich ab, da es, entsprechend der oben für das Natriumsalz angegebenen Zus., der Formel BaB_4O_9 entspricht. Während das *ETARDSche* Salz in W. unl. ist, ist das aus dem Perborat des vorliegenden Verf. erhaltene Bariumsalz in W. l.

Kl. 121. Nr. 193560 vom 15/2. 1905. [7/1. 1908].

Hans Foersterling und Herbert Philipp, Perth Amboy (Middl., V. St. A.), Verfahren zur Gewinnung eines bei Berührung mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, in ruhiger Weise Sauerstoff entwickelnden Präparates aus Alkalisuperoxyd. An Stelle durch Pressen von pulverisiertem Alkalisuperoxyd soll nun das Sauerstoff entwickelnde Präparat durch *Schmelzen von Alkalisuperoxyd* und Erstarrenlassen der Schmelze erhalten werden. Das so erhaltene Prod. zeichnet sich durch größere Dichte und infolgedessen durch gleichmäßigere Reaktionsfähigkeit und Haltbarkeit aus.

Kl. 12i. Nr. 193722 vom 4/6. 1905. [18/1. 1908].

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Natriumperborat*. Das neue Verf. besteht in der einfachen Umsetzung von *Alkalipercarbonat* mit *Alkaliborat*. Behandelt man Lsgg. oder Suspensionen von *Natriumsuperoxyd* in W. in geeigneter Weise mit Kohlensäure oder Alkalibicarbonaten, so erhält man eine Lsg., welche Natriumpercarbonat enthält. Trägt man in diese Lsg. nun Alkaliborate ein, z. B. Natriummetaborat, so erhält man, falls man molekulare Mengen angewendet hat, einen Nd. von *Natriumperborat* in nahezu quantitativer Weise. Dabei wird das Alkali des Natriumsuperoxyds nicht entwertet, sondern man erhält eine bei geeigneter Betriebsleitung gesättigte und recht reine Sodalösung, die leicht anderweitig verwertet werden kann. An Stelle von Kohlensäure kann man auch vorteilhaft die kostenlos zu erhaltenden kohlen säurehaltigen Abgase verwenden. Natürlich kann auch nach anderen bekannten Verf., z. B. nach Pat. 145746 (vergl. C. 1903. II. 1034) dargestelltes Natriumpercarbonat zur Umsetzung mit Alkaliboraten verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 194176 vom 24/5. 1901. [15/1. 1908].

Gesellschaft der Tentelewschen chemischen Fabrik, St. Petersburg, *Verfahren zur Reinigung der Kiesofengase von Chlor*. Zur vollständigen *Entchlorung* und nebenbei auch zur weiteren völligen Reinigung werden nun die mittels Staubkammern u. anschließenden Wasserkühlers vorgereinigten Gase zunächst zur Kondensation der restlichen *Schwefelsäurehydratnebel* u. zur vollständigen Abscheidung des *Flugstaubes* durch ein Koksfilter (Grob- u. Feinfilter) geführt und danach zur Entfernung des Chlorgehaltes mit der Lsg. eines Alkalihydrates oder der Milch eines Erdalkalihydrates gewaschen.

Kl. 12i. Nr. 194285 vom 1/5. 1906. [20/1. 1908].

Samuel M. Kintner, Pittsburgh, V. St. A., *Ozonanlage, bestehend aus Hochspannungsquelle, Kondensator, Ozonisator und Funkenstrecke*. Die neue Ozonanlage beruht auf der Beobachtung, daß die Ozonerzeugung besondere Vorteile bietet, wenn die Hochspannungsquelle, der Kondensator, der Ozonisator und die Funkenstrecke hintereinander geschaltet werden. Der Ozonisator besteht dabei aus einem Luftspalt zwischen zwei spitzen Endstücken, die Funkenstrecke aus einem solchen zwischen zwei stumpfen. Wollte man in bekannter Weise den Kondensator parallel mit der Funkenstrecke und dem Ozonisator schalten, so könnten Funken im Ozonisator auftreten u. die B. von Stickstoffverb. befördern, welche bei der Ozonherstellung zu vermeiden ist. Auch bewirkt der Kondensator in dieser Schaltung leicht das Ansteigen bis zu einer für das Dielektrikum gefährlichen Spannung. Wird hingegen ein Kondensator, ein Luftspalt zwischen zwei spitzen Endstücken u. ein solcher zwischen zwei stumpfen hintereinander geschaltet (die Spalte wird als die der geräuschlosen Entladung und Funkenentladung bezeichnet), dann tritt eine dauernde und wirksamere Entladung an der geräuschlosen Spalte auf, u. ein größerer Betrag von Ozon wird hervorgebracht, als es der Fall sein würde, wenn man die Anordnung nicht verwendete. Die Stärke der geräuschlosen Entladung und ihre Wirksamkeit als Ozonerzeuger läßt sich durch Änderungen der Funkenstrecken regeln.

Kl. 12i. Nr. 194326 vom 26/7. 1902. [18/1. 1908].

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffsauerstoffverbindungen durch Einwirkenlassen elektrischer Entladungen auf Luft oder andere, freien Stickstoff und Sauerstoff enthaltende Gas-*

gemische. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß eine wesentliche Steigerung der Ausbeute erzielt wird, wenn man die Luft oder das Gasgemisch vor der Behandlung mit den elektrischen Entladungen auf mindestens 1000°, am besten auf 2000° erhitzt. Der Vorteil beruht im wesentlichen auf der besseren Leitfähigkeit der Luft und auf der Vermeidung der B. von Ozon, da dieses sich oberhalb 350° nicht bilden, bezw. nicht bestehen kann. Außerdem wird die gesamte elektrische Energie zur Herbeiführung der chemischen Rk. und nicht, wie bei Anwendung k. Luft, teilweise zur Erwärmung der Luft benutzt, etc.

Kl. 121. Nr. 194327 vom 6/6. 1906. [18/1. 1907].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff oder sauerstoffreichen Gasgemischen aus Chloraten oder Perchloraten*. Die bisherige Sauerstoffdarstellung durch Verbrennen von Mischungen von Chlorat mit katalytisch wirkenden oder die Verbrennung unterhaltenden Stoffen unter Zusatz von zur Verzögerung des Verbrennungsvorganges dienenden inerten Stoffen in im wesentlichen geschlossenen Gefäßen ist mit Explosionsgefahr verbunden, da die genannten Gemische unter starker Volumenvergrößerung verbrennen. Um dies zu vermeiden, wird man die Verbrennung der Chlorat- oder Perchloratmischungen innerhalb einer gasdurchlässigen, gegen hohe Temperaturen widerstandsfähigen Umhüllung, z. B. aus *Asbestgewebe*, welche ein seitliches Entweichen der entstehenden Gase ermöglicht, vorgenommen, und die Entzündung mittels einer Zündpille bewirkt.

Unter den hierbei in Frage kommenden inerten Stoffen hat sich in erster Linie die gebrannte *Infusorienerde* als vorteilhaft erwiesen, welche in Pulverform der sauerstoffabgebenden Mischung zugesetzt wird. Ferner eignen sich hierzu die gerösteten *Oxyde des Mangans* oder *Eisens*, welche noch den Vorteil zeigen, daß sie auch die Verbrennung unterhalten können und dadurch die Beifügung von *Kohle* oder dergl. zu der Chlorat- oder Perchloratmischung entbehrlich machen. Die Oxyde des Mangans oder Eisens wird man daher zweckmäßig dann verwenden, wenn Sauerstoff ohne B. von Kohlensäure dargestellt werden soll.

Mischungen dieser Art sind z. B.: 100 g getrocknetes, sehr fein pulverisiertes *Kaliumchlorat*, 40—60 g fein gepulvertes *Manganoxyd*; ferner: 100 g Kaliumchlorat, 40—60 g Manganoxyd u. 5—20 g gebrannte Infusorienerde; ebenso: 100 g Chlorat, 20—40 g gebrannte Infusorienerde und 3—5 g trockne, gepulverte *Holzkohle*.

Kl. 121. Nr. 194864 vom 23/12. 1906. [30/1. 1908].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Entfernen des Arsens aus Flüssigkeiten und Gasen, in denen das Arsen als Chlorid oder Fluorid vorhanden ist*. An Stelle der bisher zur Entarsenierung benutzten, durch Waschen mit W. aber nicht gänzlich vom Arsen zu befreienden Öle sollen nun *Benzol* oder *Derivate davon*, besonders *Dichlorbenzol*, benutzt werden, welche einen größeren Wirkungswert haben und sich völlig regenerieren lassen. Hierzu wird das Benzol nach seiner Sättigung mit Arsen mit etwa der doppelten Menge W. behandelt. Das Benzol wird auf diese Weise vollkommen von den Arsenverb. befreit. Ist die entarsenierte Fl. z. B. Schwefelsäure, so ist sie vollkommen farblos. Das Benzol und Dichlorbenzol haben vor dem Öl den weiteren Vorteil, daß sie bei ihrer Verwendung für den gedachten Zweck nicht kühl gehalten zu werden brauchen.

Kl. 121. Nr. 194879 vom 28/6. 1906. [30/1. 1908].

Rudolf Frank, Grunewald b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefeltrioxyd*. Durch Verbrennung von Schwefel unter einem Druck von 40—50 Atm.

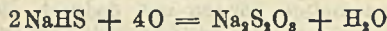
werden, wie bekannt, etwa 50%, des Schwefels zu Schwefeltrioxyd verbrannt. Das neue Verf. beruht nun auf der Beobachtung, daß diese B. von *Schwefeltrioxyd* bei höherem Druck, d. h. über 100 Atm., quantitativ erfolgt. Als Ausgangsprod. nimmt man am besten ein Gemisch *schwefliger Säure* mit *überschüssigem Sauerstoff*.

Wie bei den Dieselmotoren die Zündung des Gasgemisches unter hohem Druck erfolgt, so erfolgt hier die Verbrennung der schwefligen S mit Sauerstoff in ganz analoger Weise. Ein Kompressor für hohen Druck saugt ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Überschuß an und komprimiert das Gemisch auf einen Druck über 100 Atm. Es findet glatt die B. von Schwefeltrioxyd statt. Die bei der Rk. frei werdende Wärmemenge kann zur Vorwärmung des Gasgemisches verwendet werden.

Das unter hohem Druck aus dem Kompressor austretende Gas wird expandieren gelassen. Hierbei wird die Temperatur derart herabgesetzt, daß eine Verflüssigung u. weiter ein Festwerden des Schwefeltrioxyds erfolgt. Man erhält *festes Trioxyd*, während der überschüssige Sauerstoff verdampft u. es entsteht durch seine rasche Verdampfung u. die dadurch erzielte weitere Temperaturherabsetzung eine derartige Temperatur, daß jeder Verlust an Trioxyd ausgeschlossen ist. Es liegt also ein *Verf. zur direkten Gewinnung festen Trioxyds* vor.

Kl. 12i. Nr. 194881 vom 22/2. 1907. [1/2. 1908].

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von pulvrigem, wasserfreiem, unterschwefligsaurem Natrium*. Das neue Verf. zur Darst. von *Thiosulfat* in wasserfreier, fester, pulvriger Form besteht darin, daß man über wasserfreies, festes, pulvriges *Natriumhydrosulfid* bei höherer Temperatur (etwa 100—150°) *Sauerstoff* (atmosphärische Luft) leitet. Der Sauerstoff wird dabei unter B. von *Thiosulfat* nach der Gleichung:



quantitativ absorbiert. Soll aus dem erhaltenen trockenen, leicht zerreiblichen und für viele Fälle direkt verwendbaren Prod. *unterschwefligsaures Natrium in kristallisierter Form* gewonnen werden, so ist es, da das erhaltene Prod. sehr reich an wasserfreiem, unterschwefligsaurem Natrium ist, möglich, durch Auflösen desselben in h. W. Lauge von einer Konzentration zu erhalten, wie solche zur Krystallisation erforderlich ist.

Die Rk. tritt auch ein, wenn über *festes, pulveriges Schwefelnatrium* bei höherer Temperatur ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff in den entsprechenden Verhältnissen geleitet wird, jedoch wird hierbei eine reine Rk. nicht erhalten.

Kl. 12k. Nr. 194446 vom 27/4. 1907. [20/1. 1908].

Chemische Fabrik „Schlempe“, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung steinharter und widerstandsfähiger Cyanbriketts*. Um die bei der bisherigen Herst. solcher *Cyanbriketts* durch Schmelzen von Cyanalkalien erforderliche Schmelzarbeit zu ersparen, werden nun die Cyanalkalikristalle in bekannter Weise zu Briketts gepreßt und diese alsdann sofort nach dem Verlassen der Presse in einem geschlossenen Raum, der unter starker Luftleere steht, mehrere Stunden lang auf einer Temperatur von etwa 70° oder auch darüber erhalten. Die Briketts verlieren hierbei die während der Brikettierung wieder aufgenommenen kleinen Wassermengen und nehmen dabei die steinharte Form an, die sowohl mechanischen Einflüssen, als auch solchen der Atmosphärien vollkommen widersteht, während andererseits die neuen Briketts sich leichter in W. lösen als die bisher durch Schmelzen und Formen gewonnenen.

Kl. 121. Nr. 193768 vom 28/4. 1906. [3/1. 1908].

Johan Jacob Rink, Kopenhagen, *Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloridlösungen unter Verwendung einer Quecksilberkathode*. Das neue Verf. zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloridlösungen unter Verwendung einer Quecksilberkathode u. bei gesonderter Speisung des an die Anode grenzenden Teiles der Arbeitslösung, d. h. unter Verwendung zweier Konzentrationskreisläufe für diese Lsg., ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß unter entsprechender Teilung des Arbeitsraumes mittels eines Diaphragmas nicht nur in der an das Quecksilber, sondern auch in der an die Anode grenzenden Schicht eine hohe Konzentration der Arbeitslösung aufrechterhalten wird. Bei dem bereits bekannten Verf., bei welchem ebenfalls zwei Konzentrationskreisläufe, jedoch kein Diaphragma vorgesehen sind, ist man an die Verwendung einer verd. Anodenlösung bei ausschließlich wagerechter Anbringung der Elektroden u. bei verhältnismäßig großem Elektrodenabstand gebunden, was hier nicht der Fall ist. Von der üblichen Verwendung von Diaphragmen zur Abtrennung von heterogenen Fl. unterscheidet sich das neue Verf. prinzipiell dadurch, daß die Flüssigkeitsschichten zu beiden Seiten des Diaphragmas hier identisch sind.

Kl. 120. Nr. 192519 vom 5/11. 1905. [20/12. 1907].

O. Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Nitrosobenzol und anderen Nitrosokörpern*. Das bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol als erstes Reduktionsprod. entstehende Nitrosobenzol konnte man bisher als solches nicht fassen, sondern nur durch indirekte Methoden nachweisen, da es bei den gewöhnlichen Reduktionsverf., die sich teils saurer, teils alkal. Elektrolyten bedienen, entweder sofort einer weitergehenden Reduktion unterliegt oder sich mit gleichzeitig gebildetem Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol vereinigt. Der Vers. zeigt nun, daß man Nitrosobenzol in freiem Zustande u. mit guter Ausbeute erhalten kann, wenn man Nitrobenzol unter Verwendung neutraler Elektrolyte, wie z. B. der Sulfate der Alkalien, des Magnesiums, Aluminiums u. a., der elektrolytischen Reduktion in Bädern ohne Diaphragma unterwirft, wobei es zweckmäßig ist, für Kühlung der Elektrolyte oder der Elektroden zu sorgen.

Die B. des Nitrosobenzols scheint dabei zum großen Teil eine sekundäre zu sein, indem primär an der Kathode Phenylhydroxylamin entsteht, welches, sobald es zur Anode gelangt, dort zu Nitrosobenzol oxydiert wird.

Man kann infolgedessen auch Bäder mit Diaphragmen benutzen, wobei man den Elektrolyten abwechselnd zur Kathode und Anode führt. Nur muß man in diesem Falle besonders dafür sorgen, daß Kathoden- und Anodenraum während des Prozesses neutral bleiben, was leicht durch geeignete Zusätze geschehen kann.

Kl. 120. Nr. 192565 vom 26/8. 1906. [20/12. 1907].

(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität aus der britischen Anmeldung vom 26/10. 1905 anerkannt.)

Edward Charles Spurge, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus aromatischen Verbindungen mit der Seitenkette C_6H_5 durch Oxydation mit Ozon*. Das Verf. zur Herst. von Aldehyden aus aromatischen Verbb. mit der Seitenkette C_6H_5 durch Oxydation mit Ozon ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation in Ggw. einer wss. Bisulfitlg. durchführt. Bei der in dieser Weise bewirkten Oxydation von Isoeugenol verbindet sich das entstandene Vanillin mit dem Bisulfit und bildet eine in der Bisulfitlg. l. Verb.; außerdem wird ein Teil des Bisulfits in Sulfat umgewandelt, das sich in fein verteiletem Zustande niederschlägt. Dieser Nd. befördert die Verteilung des Isoeugenols und unterstützt das eine Emulsion

bewirkende Verhalten der Vanillinbisulfatverb. Die Entstehung von Harz wird erheblich herabgemindert.

Kl. 12 p. Nr. 192473 vom 29/3. 1907. [2/12. 1907].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer Arsen-, Eisen und Phosphor enthaltenden Verbindung aus Casein.* Bekanntlich läßt sich die bei der Verdauung des Caseins mit Pepsinsalzsäure entstehende *Paranucleinsäure* bei der Behandlung mit Eisensalzen in der Hitze als paranucleinsaures Eisen abscheiden. Es wurde nun gefunden, daß jene phosphorhaltige Verdauungsfl. beim Behandeln mit *Arsensäure* diese aufzunehmen vermag, und daß diese neue Verb. durch Behandeln mit *Eisensalzen* zur Abscheidung gebracht werden kann. Die so darstellbare Verb. ist ein gelbes Pulver und enthält getrocknet etwa: 14,54% Eisen, 10,23% Arsen, 2,0% Phosphor, 6,7% Stickstoff. Sie ist in A., Bzl., Toluol, Xylol, Chloroform und Aceton in der Kälte und Wärme unl. In Aceton dagegen nach dem Ansäuern mit Salzsäure in der Wärme l. Es ist ferner in verd. und konz. SS. in der Kälte unl., dagegen beim Erhitzen l. Diese sauren Lsgg. geben mit Schwefelwasserstoff auch beim Kochen keine Abscheidung. Diese schwefelwasserstoffhaltige Fl. färbt sich beim Übersättigen mit Ammoniak dunkelbraun, ohne daß eine Abscheidung auch beim Kochen eintritt. Die saure Lsg. gibt ferner mit Tannin einen blauen, mit Jodjodkalium einen roten, mit Ammoniummolybdat einen grünen und mit Phosphorwolframsäure oder Kaliumquecksilberjodid einen weißlichgrauen Nd. Da die Verb. in verd. SS. bei Körpertemperatur unl., dagegen in verd. Alkalien z. B. selbst in 0,2%iger Sodalsg. ohne Zers. löslich ist, so ist sie geeignet, als Arsen- und Eisenpräparat therapeutisch verwendet zu werden. Sie kann den Magen nicht belästigen und gelangt erst im alkalischen Darmsaft vollständig zur Aufnahme.

Bibliographie.

- Atti del VI. Congresso internazionale di Chimica applicata.** Rom 1907. Tipografia nazionale di G. BERTELO. 7 Bände. Preis 60 Francs. Einzelband 12 Francs. (Buchhandlung E. LOESCHER & Co., Rom.)
- Kraus, E. H.,** *Essentials of Crystallography.* Ann Arbor 1906. 8. 172 pg. with figures. cloth. Mark 8.
- Landauer, J.,** *Die Lötrohranalyse.* Anleitung zu qualitativen chemischen Untersuchungen auf trockenem Wege. 3., verbesserte u. vermehrte Auflage. Berlin 1908. 8. VII u. 186 SS. mit 30 Figg. Leinenband. Mark 6.
- de Launay, L.,** *L'Or dans le monde.* (Géologie; extraction; économie politique.) Paris 1907. 12. 287 pg. Mark 3.
- Lewes, V. B.,** *Liquid and Gaseous Fuels and the part they play in modern Power Production.* London 1907. 8. 350 pg. cloth. Mark 6,20.
- Lewis, E. J.,** *Inorganic Chemistry.* Cambridge 1907. 8. 424 pg. cloth. Mark 5,20.
- Meyer, V., u. Jacobson, P.,** *Lehrbuch der organischen Chemie.* 2. Auflage, herausgegeben von P. JACOBSON. (2 Bände.) Band I: Allgemeiner Teil; Verbindungen der Fettreihe. Neu bearbeitet von P. Jacobson und R. Stelzner. (2 Teile in 4 Abteilungen.) Teil 1: Allgemeiner Teil; die aliphatischen Kohlenwasserstoffe u. ihre einwertigen Abkömmlinge. Abteil. 2. Leipzig 1907. gr. 8. SS. XVI u. 449—1060 mit Figg. Mark 17,20.
Teil I, jetzt vollständig, 1076 SS. mit Figg. Mark 28.