Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 21.

27. Mai.

Apparate.

J. B. Lewis, Ein Apparat zur quantitativen Elektrolyse des Chlorwasserstoffs. Zur quantitativen Elektrolyse der Salzsäure für Demonstrationszwecke empfiehlt Vf. den in Fig. 55 abgebildeten App. Die Elektrolyse wird in einem Glaszylinder 1

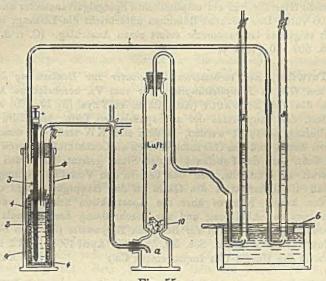


Fig. 55.

ausgeführt. 2 ist eine zylindrische poröse Zelle, 3 die Kohlenanode, 4 die Kathode aus Platinblech. Der Glaszylinder und die poröse Zelle werden beide mit Kautschukstopfen verschlossen, durch welche die Elektroden und die Auslaßröhren geführt sind. Das Chlorentwicklungsrohr ist mit der unteren Öffnung eines großen Trockenzylinders 9 verbunden. Dadurch, daß nicht die bei der Elektrolyse gebildete Menge Chlor, sondern die entsprechende, oben aus dem Trockenturm 9 austretende Menge Luft gemessen wird, vermeidet man die Schwierigkeit, die sich aus der Löslichkeit des Chlors in W. ergibt. Eine weitere Schwierigkeit bei der Elektrolyse von HCl besteht darin, daß sich Kation und Anion mischen. Diese wird durch Anwendung der porösen Zelle 3 vermieden. Ein loser Wattepfropf 10 im Zylinder 9 verlangsamt das Mischen von Chlor und Luft. Durch den Zweiweghahn 5 kann man Chlor ausströmen lassen, ohne die Verbb. des App. zu lösen. Die Luft- (bezw. Chlor-) und Wasserstoffentwicklungsröhren enden in zwei kleinen Glasröhren, deren Spitzen fein ausgezogen sind, damit die Gase in kleinen Blasen entweichen. Diese Endstücke sind in ein Brettstück 6 eingelassen, damit sie gleichzeitig unter die XII. 1.

Sammelröhren 7 und 8 (am besten zwei umgekehrte Büretten) gebracht werden können. Die Kautschukschläuche zur Verbindung der Endstücke mit den Hauptröhren sollen möglichst kurz und mit Schellack überzogen sein, damit eine Diffusion der Gase, besonders beim H, vermieden wird. Vor Beginn des Versuches wird der Elektrolyt im Anodenraum durch Zusatz von etwas KClO_s mit Cl gesättigt, und die Fl. im Anoden- und Kathodenraum auf gleiche Höhe gebracht. Nachdem die Elektrolyse 1—2 Minuten lang im Gange ist, während welcher Zeit das Chlor nicht in den Zylinder 9 eintreten gelassen wird, ist der App. zur Demonstration fertig. Der App. soll mit destilliertem W. gefüllt auf bewahrt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 615—17. April. The Univ. of Texas, School of Chemistry.)

- J. Pionchon, Über einen elektrischen Feuchtigkeitsmesser von großer Empfindlichkeit. Das Prinzip des App. besteht in der Veränderung der Leitfähigkeit eines Glasrohres, wenn sich auf dessen Oberfläche die geringste Spur Feuchtigkeit kondensiert. Im Stromkreis befindet sich außer dem durch Silberumfassungen leitend angeschlossenen Glasröhrchen ein empfindliches Spiegelgalvanometer und eine EMK. von etwa 100 Volt. Das trockene Röhrchen unterbricht die Leitung; bei Ggw. von Feuchtigkeit zeigt das Galvanometer sofort einen Ausschlag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 809—10. [13/4.*].)
- C. C. Tutwiler, Ein verbessertes Hygrometer zur Bestimmung der Minimaltemperatur von Gas in Hauptleitungen. Der vom Vf. beschriebene App. ist eine Modifikation des von Regnault (Ann. Chim. et Phys. [3] 15. 129) angegebenen App. zur Best. des Taupunktes der atmosphärischen Luft. Mit Hilfe dieses App. kann der Umfang bestimmt werden, in dem sich KW-stoffe aus dem Leuchtgase ausgeschieden haben und das Gas infolgedessen an Leuchtkraft verloren hat. Durch eine solche Best, wird der Fabrikant in den Stand gesetzt, im voraus den Verlust an Leuchtkraft zu ermitteln, den das Gas in den Verteilungsleitungen erfahren wird, so daß die Leuchtkraft des Gases in den Hauptgasometern entsprechend erhöht werden kann. Näheres über die Konstruktion des App. und seine Anwendung ist aus der Abbildung und der Beschreibung des Originals zu ersehen. Der vorliegende App. kann auch zur Best. des Taupunktes jedweden Gases benutzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 582—87. April 1908. [18/12. 1907.] Philadelphia. Lab. of the United Gas Improvement Co.)

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Nordmeyer, Physik und physikalische Chemie. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. 32. 425-26. 25/4. 438-40. 29/4. Aachen.) BLOCH.

A. Einstein, Elementare Theorie der Brownschen Bewegung. Man kann den Diffusionskoeffizienten D eines gel. Stoffes auf zwei Wegen berechnen. Aus den Gesetzen des osmotischen Druckes und der Hydrodynamik ergibt sich unter der Voraussetzung, daß der Radius der gel. Molekel groß gegen den Radius der Lösungsmittelmolekeln ist, die Gleichung:

$$1. D = \frac{R_T}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta \rho}.$$

Hier bedeutet N die Anzahl der Molekeln in der Grammolekel, ϱ den Radius der gel. Molekel und η die Viscosität des Lösungsmittels. Aus der kinetischen Theorie ergibt sich andererseits eine Gleichung:

2.
$$D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^3}{\tau}$$
.

 Δ ist der mittlere Weg, den ein Teilchen in der Zeit τ zurücklegt. Durch Kombination der Gleichungen 1. und 2. kann man Δ pro Sekunde aus N und ϱ berechnen, und zwar ergibt sich für Suspensionen, deren $\varrho=$ ein Mikron ist, da zwischen Suspensionen und Legg. nach der kinetischen Theorie kein Unterschied besteht, $\Delta=0.8$ Mikron. Für gel. Rohrzucker berechnet sich z. B. aus $2\cdot\Delta=27.6$. Aus dem Molekularvolumen des festen Rohrzuckers kann man schließen, daß ϱ etwa

 $^{1}/_{1000}$ Mikron ist, und daß daher \varDelta etwa \surd 1000-mal größer ist als bei dem Teilchen mit dem Radius 1 Mikron, was mit der obigen Rechnung gut übereinstimmt. Für Wasserstoff-Ionen berechnet sich \varDelta aus D nach Gleichung 2. zu 125 Mikron. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 235—39. 24/4. [1/4.].)

H. A. Bumstead, Über die Erzeugung von Wärme durch Röntgenstrahlen in Blei und Zink. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 299—304. April. — C. 1908. I. 1599.)

SACKUR.

Philippe-A. Guye, Chemische Kinetik der Umwandlungen radioaktiver Stoffe. Die radioaktiven Umwandlungen folgen, wie schon mehrfach betont, den Gesetzen der monomolekularen Rkk. Bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer radioaktiver Stoffe gilt das Prinzip der unabhängigen Koexistenz. Im Gegensatz zu den anderen Rkk. wird jedoch die Geschwindigkeit der radioaktiven Umwandlung von der Temperatur nicht beeinflußt. Ist die chemische Reaktionsgeschwindigkeit der Quotient von chemischer Kraft und chemischem Widerstand, so müssen diese beiden Größen von der Temperatur unabhängig sein. Dies steht im Einklang mit der Annahme einer Zers. des Atoms selbst, die naturgemäß von der Beschaffenheit des Mediums, in dem die Rk. verläuft, unabhängig ist. (Journ. de Chim. physique 6. 294—306. 15/4. [März.] Genf.)

L. Kann, Einfacher Vorlesungsversuch zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents. Zwei Glaskugeln von ca. 2,8 cm Radius sind durch eine ca. 45 cm lange graduierte Capillare verbunden, der App. ist evakuiert und zur Hälfte mit reinem Quecksilber gefüllt. Beim Umkehren fällt das Quecksilber in die leere Kugel und erwärmt sich; es dient als energetische, calorimetrische und thermometrische Substanz zugleich. Der Apparat kann auch zu einem Präzisionsapparat umgestaltet werden. (Physikal. Ztschr. 9. 263—64. 15/4. [20/3.] Pilsen.) W. A. Roth-Greifswald.

Anorganische Chemie.

E. Briner u. E. Mettler, Untersuchungen über die Bildung von Ammoniakgas aus seinen Elementen unter der Wirkung elektrischer Entladungen. Einleitend stellt Vf. die bisherige Literatur über die B. von NH3 aus N3 und H3 und die Zers. von NH3 zusammen. Für die elektrischen Entladungen verwandte Vf. ein RUHMKORFFsches Induktorium mit verschiedenen Unterbrechern; der WEHNELTsche Unterbrecher gab besser vergleichbare Resultate als der Motor- oder der Hammerunterbrecher. Das N3-H3-Gemisch wurde durch Zers. von NH3 dargestellt und die gebildeten NH3-Mengen manometrisch bestimmt. Bei Funkenentladung an Pt-Elektroden und Kühlung mit fl. Luft steigt die Ausbeute an NH3 (mg per Kilowattstunde) mit der Intensität des Primärstroms bis zu einem Maximum, um bei

weiterem Steigen der Intensität abzunehmen. Die Ausbeuten erreichen ferner bei einem Druck von 100 mm ein Maximum u. scheinen bei höheren Drucken als dem atmosphärischen sich von neuem zu vermehren. Kleine Elektrodendistanzen sind vorteilhafter. Pt-Elektroden verhalten sich günstiger als solche aus Cu oder Ni. NH, bildet sich regelmäßig auf der ganzen Funkenstrecke. Die Mischung (No + 3H) ist die günstigste; ein H. Überschuß ist weniger nachteilig als ein N. Überschuß. -Der elektrische Lichtbogen ist sehr wirksam. Die Ausbeuten vermehren sich mit dem Druck bis 100 mm. - Dunkle Entladungen geben bei der Temperatur der fl. Luft bessere Resultate als Funken, bei gewöhnlicher Temperatur schlechtere. - Abkühlung mit fester CO, ist wenig wirksam, indem NH, nicht völlig kondensiert wird. Mit H, SO, als Absorptionsmittel verhalten sich die Ausbeuten bei gewöhnlicher Temperatur im allgemeinen wie bei der Temperatur der fl. Luft. -Die B. des NHa durch die elektrischen Entladungen kann man durch die Annahme erklären, daß die durch diese Entladungen hervorgerufenen hohen Temperaturen Dissoziationen einer bestimmten Anzahl Mole N. und H. in ihre Atome bewirken; diese Atome verbinden sich dann in kälteren Regionen, wo NH, stabil ist. (Journ. de Chim. physique 6. 137-78. 15/4. 1908. [Juli 1907.] Genf. Lab. für techn. und theoret. Chemie.) GROSCHUFF.

V. Kohlschütter und Th. Goldschmidt, Über kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. (3. Mitteilung.) Kohlschütter u. Müller haben auf Grund zahlreicher Verss. eine chemische Theorie der Zerstäubung von Glimmstrablkathoden aufgestellt. Durch die starke Energiezufuhr an der Kathode bildet sich eine unbeständige Verb. des Metalls mit dem anwesenden Gase, die in den kälteren Teilen der Röhre wieder zerfällt (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 365. 869; C. 1906. II. 7; 1907. I. 145). Diese Erscheinungen bieten besonderes Interesse, weil sie die Verbindungsfähigkeit auch der indifferenten Gase Argon und Helium beweisen. Daher werden die früheren Versuche durch eine etwas verbesserte Anordnung nachgeprüft und erweitert. Zur Untersuchung gelangten Kathoden aus Aluminium, Gold, Silber, Kupfer, Platin und Eisen in einer Atmosphäre von verdünntem Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Helium und Argon. Zunächst ergab sich, daß bei Drucken über 1 mm die etwa okkludierten Gase keinen wesentlichen Einfluß auf die Zerstäubung ausüben. Während die Zerstäubung eines elektrisch erhitzten glühenden Drahtes durch geringe Spuren Sauerstoff stets außerordentlich gesteigert wird, wird die Kathodenzerstäubung hierdurch nicht abnorm beeinflußt, beide Erscheinungen sind daher nicht als identisch aufzufassen. Bei regelmäßiger Entladung tritt unter allen Umständen eine Druckabnahme im Entladungsrohr ein. Die Reihenfolge der Metalle nach ihrer Zerstäubbarkeit ist in allen Gasen die gleiche; die Gewichtsverluste der Kathoden stehen unter gleichen Bedingungen im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte. Ebenso ist die Reihenfolge der Gase nach ihrer Fähigkeit, die Kathode anzugreifen, bei allen Metallen die gleiche, nämlich die ihrer Atomgewichte. Auch eine Diskussion der von anderen Forschern erhaltenen Resultate beweist die Richtigkeit der chemischen Auffassung des Zerstäubungsvorganges. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 221-35. 24/4. [19/3.] Straßburg. Chem. Inst.) SACKUR.

Kurt Arndt und Kurt Willner, Die Zersetsungsspannung von geschmolzenem Calciumchlorid. Die Zersetzungsspannung geschmolzener Metallsalze ist schwierig zu bestimmen, weil die Depolarisation nicht ohne weiteres auszuschließen ist. Die Vff. bestimmten daher die bei der Zersetzung auftretende Gegenkraft nach einer Nullmethode, indem sie nach Umlegen einer Wippe die elektrolysierte Schmelze gegen eine bekannte elektromotorische Kraft schalteten. Nach einigen Tastverss.

ließ sich diese Kompensation ziemlich genau ausführen. Auch hier wurden um so höhere Werte erhalten, je vollständiger Anoden- u. Kathodenraum getrennt würden. Als Anode diente Kohle, als Kathode verschiedene Metalldrähte. Auf diese Weise wurde die Zersetzungsspannung des Calciumchlorids bei 800° zu 3,25 Volt gefunden. Umgekehrt wurde die EMK. eines Elements Ca(CaCl₂)Cl-Gas (an Kohleelektroden) zu 3,23 Volt gefunden. Die direkte Bestimmung des Temperaturkoeffizienten mißlang wegen der B. von Metallnebeln, doch konnte diese Größe aus der Wärmetönung zu 0,004 Volt pro Grad berechnet werden, also von derselben Größenordnung wie die von Lorenz für ZnCl₂ u. PbCl₂ erhaltenen Werte (Elektrolyse geschmolzener Salze). Für Strontiumchlorid ergab sich die Zersetzungsspannung zu 3,40 Volt, für Bariumchlorid zu 3,3 Volt, doch dürfte dieser Wert zu niedrig sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 216—18. 17/4. [26/3.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.)

J. Wolff, Über einige künstliche Peroxydasen; wesentliche Rolle des Eisens bei ihrer Wirkung. Im Anschluß an seine früheren Verss. (S. 920) zeigt Vf., daß eine äußerst verd. Mischung von Ferrocyanid mit einem kolloidalen Eisensalz alle Rkk. der Peroxydasen hervorruft, wie Oxydation von Hydrochinon in Ggw. von H₂O₂. Zusatz von Ferro- oder Ferrisulfat hemmt die Rk. bis zum Stillstand. Die künstlichen Peroxydasen sind ohne Schwächung durch Papier filtrierbar; nach Filtration durch Kollodium werden sie inaktiv; ebenso verlieren sie durch kurzes Aufkochen und durch Spuren von SS. viel von ihrer Wirksamkeit. Ein Überschuß von H₂O₃ wirkt auf das Ferrocyanid des kolloidalen Fe schädigend, ähnlich wie es bei natürlichen Peroxydasen der Fall ist. Vf. macht noch auf die Beziehung der Peroxydasenwrkg. des Malzextraktes zu derjenigen seiner künstlichen Peroxydasen aufmerksam. Die Ferricyanide des kolloidalen Fe verhalten sich ähnlich, aber etwas schwächer als die Ferrocyanide. Auch andere Cyanide zeigen im Verein mit kolloidalem Fe analoge Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 781—83. [6/4.*].)

A. Duboin, Über die Schwefelverbindungen des Thoriums. (Vgl. KRUSS, VOLK, Ztschr. f. anorg. Ch. 5. 75; MOISSAN, ETARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 573; C. 93. II. 747; 96. I. 834.) Der Vf. stellte Thoriumsulfid durch Einw. von H.S. auf wasserfreies Thoriumchlorid her. Letzteres bereitete er (gemischt mit etwas Oxychlorid) durch Erhitzen von Thorerde in einem mit CCl.-Dämpfen gesättigten Cl-Strom. H.S beginnt mit diesem Chlorid bei Dunkelrotglut zu reagieren. Der Vf. erhitzte das Chlorid mit einem Überschuß von NaCl als Schmelzmittel in einem Porzellanschiffchen in einem Porzellanrohr und leitete bei Rotglut darüber gut getrocknetes H2S-Gas. Nach dem Erkalten u. Waschen mit W. besteht der größte Teil aus braunen, glimmerähnlichen, lebhaft glänzenden Lamellen, gemischt mit schönen, gelben Krystallen. Durch fortgesetztes Sieben kann man das braune Prod. erhalten; die gelben Krystalle isoliert man durch wiederholte Behandlung der gesiebten Teile mit HNO3 bei 40°, durch welche das braune Prod. mit großer Heftigkeit, das gelbe viel langsamer angegriffen wird. Bei längerer Einw. von HNO₃ wird die gelbe Verb. grünlich und dann orange. Die braune Verb. ist Thoriumsulfid, ThS, dunkelbraune, glimmerähnliche Lamellen, wirkt sehr schwach auf polarisiertes Licht; Do. etwa 6,7. Die gelben, pyritähnlichen Krystalle sind Thoriumoxysulfid von 82,87% Th, 11,37% S u. dem Rest O; sie sind quadratisch, einachsig, optisch negativ und erinnern an Anatas- und Wulfenitkrystalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 815-17. [13/4.*].) BLOCH.

VI. (Fortsetzung von S. 1371). Von HORN ist früher (Amer. Chem. Journ. 35. 275; C. 1906. I. 1485) ein Cupridiammoniumoxalat, CuC₂O₄·2NH₈, dargestellt worden. Dieses Salz ist, wie sich seitdem herausgestellt hat, unter gewissen Bedingungen durch eine außergewöhnliche chemische Inaktivität ausgezeichnet. Es kann in einer Atmosphäre von trockenem NH₈ wenigstens einen Monat lang aufbewahrt werden, ohne daß sich sein Gewicht verändert, und bleibt unter fl. NH₈ mehrere Stunden lang unverändert. Es verhält sich also gegen NH₈ als gesättigte Verb. Dieses auffallende Verhalten veranlaßte die Vff. zu dem Vers., durch Dissoziation des l. c. beschriebenen Pentammoniumsalzes entsprechend dem Schema:

$CuC_2O_4 \cdot 5NH_3 \Rightarrow 3NH_8 + CuC_2O_4 \cdot 2NH_8$

zu einem Diammoniumoxalat zu gelangen. Da Dissoziationen umkehrbar sind, müßte sich so dargestelltes Diammoniumoxalat (β -Verb.) von dem zuerst beschriebenen (α -Verb.) dadurch unterscheiden, daß es leicht mit NH₃ reagiert, also ungesättigt ist.

Cuprimonoammoniumoxalat, CuC2O4.NH2, wird am besten folgendermaßen dargestellt: 7,6 g lufttrockenes Kupferoxalat löst man durch Erwärmen in 45 ccm wss. NH, (D. 0,9) und gießt die Lsg. unter beständigem Rühren in 2250 ccm W. ein. Aus der verd. Leg. scheidet sich beim Stehen in Krystallisationsschalen, je nach der Größe der freien Oberfläche, in 1-3 Tagen das Salz aus. Zur Überführung in das Pentammoniumsalz, CuC,O, · 5 NH, läßt man das Monoammoniumsalz bei 1 Atmosphäre Druck und gewöhnlicher Temperatur in trockenem NHa-Gas stehen, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt. Aus dem Pentammoniumsalz entsteht \(\beta\)-Diammoniumoxalat, CuC₂O₄-2NH₃, wenn man es in einem Schiffchen bis zur Gewichtskonstanz auf 90° erhitzt. Man nimmt die Erhitzung in einem einerseits zugeschmolzenen Rohr vor, dessen offenes Ende mit einem durchbohrten Kautschukstopfen und einem engeren, gebogenen Glasrohr verschlossen ist, und läßt das letztere in Hg gerade bis unter die Oberfläche eintauchen. eta-Diammoniumoxalat ist himmelblau, die α-Verbindung dagegen saphirblau gefärbt. Die Verschiedenheit der Verbindungen ergibt sich außerdem aus der Verschiedenheit der D.D. und aus der Verschiedenheit der Übergangspunkte. Die α-Verb. hat D^{25}_4 . 2,305, die β -Verb. D^{25}_4 . 2,225. Die saphirblaue α -Verb. geht bei 30 mm Druck bei ca. 187° in ein tief olivengrünes, die himmelblaue β-Verb. bei ca. 171° in ein hell nilgrünes Prod. über. Bei 1940 geben beide Verbb. dunkel schokoladenbraune Prodd., die nicht voneinander zu unterscheiden sind. Unterhalb 150° bleiben beide Verbb. unverändert. Die β-Form geht bei längerem Erhitzen auf 100° mehr oder weniger vollständig in die α-Form über. Letztere stellt demnach die stabile Form dar.

Auch bei den Diammoniumsalzen anderer zweibasischer SS. scheint Isomerie vorzukommen, so ist z. B. das gesättigte Diammoniumcarbonat bekannt. (Amer. Chem. Journ. 39. 505—13. April.)

ALEXANDER.

Organische Chemie.

W. Strecker, Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Alkalipolysulfide. Der Vf. bestätigt die Resultate von Bruni und Borgo (S. 595) bezüglich der Reinigung des nach Rebs (Liebigs Ann. 246. 356) gewonnenen Wasserstoffpersulfids. Bei einer großen Zahl von Verss., das Präparat durch Dest. unter vermindertem Druck zu reinigen, trat stets Zers. ein, auch bei sehr geringen Drucken. — Verss., beständigere Derivate durch Ersatz von H gegen Methyl zu erhalten, ergaben bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Alkalipolysulfide folgende Resultate: Dimethyl-

sulfat (fast 2 Mol.) gibt mit alkoh. Natriumpentasulfid (dargestellt in alkoh. Lsg. in Selterswasserflaschen) neben methylschwefelsaurem Na ein schweres Öl, dessen S-Gehalt der Formel $(CH_8)_2S_5$ ziemlich nahe kam, das aber bei der Dest. im Vakuum, ebenso wie das Präparat aus Natriumtetrasulfid, Methyltrisulfid, $C_2H_6S_8 = (CH_8)_2S_5$, ein Öl, Kp_{14} . $60-62^\circ$, D^{17} . 1,2102-1,2114, ergab. Methyltrisulfid entsteht auch in guter Ausbeute aus Natriumtrisulfid und Dimethylsulfat. Die niederen Sulfide, Na_2S_2 und Na_2S_3 , reagieren ebenfalls außerordentlich leicht mit Dimethylsulfat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1105-6. 9/5. [4/4.] Chem. Inst. Greifswald.) BLOCH.

W. Dieckmann u. Arthur Kron, Über die Acetessigesterkondensation und ihre Umkehrung. Aus dem bereits früher von DIECKMANN (Ber. Disch. Chem. Ges. 33. 2670; C. 1900. II. 892) mitgeteilten und dem in der nachstehend referierten Abhandlung enthaltenen experimentellen Material orgibt sich, daß die als Umkehrung der Esterkondensation aufzufassende, durch eine katalytische Wirkung des Natriumäthylats zu erklärende Spaltung von 1,3-Dicarbonylverbb. (speziell der β-Ketosäurester) abhängig ist von der Acidität der betreffenden Substanzen: Verbb. mit dem Komplex ·CO·CR₂·CO· sind spaltbar, während Körper mit den Gruppen ·CO·CHR·CO· und ·CO·CH₂·CO· umso widerstandsfähiger gegen NaOC₂H₂ werden je stärker ihr saurer Charakter ausgeprägt ist. Da cyclische Struktur die Acidität allgemein erhöht, sind Verbb. wie der Succinylobernsteinsäureester weit schwerer spaltbar als die entsprechenden acyclischen Monoalkyl-β-ketosäureester. — Im Zusammenhang hiermit ist bemerkenswert, daß Phenylisocyanat, C₂H₂·N:CO, zwar durch Spuren von trockenem Na- oder K-Äthylat, bezw. Na-Phenolat in heftiger Rk. zum Triphenylisocyanurat (I.) kondensiert wird, daß aber letzteres durch Kochen

mit alkoh. NaOC, H5-Lsg. katalytisch zu Phenylurethan, C6H5 NH COOC, H5, aufspaltbur ist. - Die Spaltbarkeit der dialkylierten β-Ketosäureester findet sich auch bei Verbb. vom Typus des Benzalbenzoylessigesters, C. H. CO · C(: CH · C. H.) · COOC, H. wieder, die als in der Methylengruppe disubstituierte Acylacetessigester aufzufassen sind. Nicht oder doch sehr schwer spaltbar sind dagegen Substanzen wie der asymm. Dimethylacetondicarbonsäureester, C,H,OOC·C(CH,)·CO·CH,·COOC,H, der γ-Acetyldimethylacetessigester, CH₈·CO·CH₂·CO·C(CH₈)₃·COOCH₃, u. Å., in welchen neben der neutralen, an sich durch NaOC. H, katalytisch aufspaltbaren Gruppe ·CO·CR, ·CO· ein die Salzbildung ermöglichender Komplex ·CH, ·CO· oder ·CHR·CO· steht. — Hiermit im Einklang befindet sich die von den Vff. beobachtete Tatsache, daß Verbb. wie der α-Propionylpropionsäureester, C₂H₅·CO·CH(CH₃)· COOC, H5, mittels Alkylhalogeniden in Ggw. von NaOC, H5 leicht alkyliert werden können, und daß auch Körper mit der Gruppe CHR, CO. der Esterkondensation zugänglich sind, wenn gleichzeitig mit dem Eintritt dieser Kondensation eine salzbildende, die rückspaltende Wirkung des Äthylats aufhebende Gruppe gebildet wird; besonders gut realisierbar sind Rkk. der letzteren Art dann, wenn bei ihnen Gelegenheit zur intramolekularen Schließung eines 5- oder 6-gliederigen Ringes gegeben ist; hierher gehört z. B. die Entstehung von Hydroresorcincarbonsäureestern aus δ-Ketondicarbonsäureestern:

$$\begin{array}{l} (C_3H_5OOC\ bezw.\ H)CH \cdot CO \\ C_6H_6 \cdot HC < CO \\ (C_3H_5OOC\ bezw.\ H)CH \cdot CO \\ \end{array} = C_2H_5 \cdot OH + \\ \begin{array}{l} (C_3H_5OOC\ bezw.\ H)CH \cdot CO \\ (C_3H_5OOC\ bezw.\ H)CH \cdot CO \\ \end{array} > CR_2 \\ \end{array}$$

Bei der Einw. von Na-Malonester auf Benzalmethylisopropylketon bildet sich, neben dem bereits von Vorländer (Liebigs Ann. 294. 267. 334) erwähnten norm. Additionsprod. (II.) u. dessen cyclischen Kondensationsprod. (?) in reichlicher Menge auch ein gut krystallisierender, wl., neutraler Körper, der als 4-Isopropyl-2,6-diphenyl-3-isobutyrylcyclohexen-(3)-dicarbonsäureester-(1,1) (III.) anzusprechen sein dürfte:

Das analoge Prod. avs Na-Malonester und Benzalacetophenon ist vermutlich der 2,4,6-Triphenyl-3-benzoylcyclohexen-(3)-dicarbonsäurediäthylester-(1,1) (IV.); bei der Kondensation des Na-Malonesters mit Benzalpinakolin scheint dagegen — wohl aus sterischen Gründen — keine entsprechende cyclische Verb. erhältlich zu sein. — Bei der Umsetzung des Na-Malonesters mit Benzalmethylisopropylketon und des Na-Isobutyrylessigesters mit Zimtsäureester ließ sich der Eintritt der Esterkondensation zwar durch die FeCl₃-Rk. wahrscheinlich machen, doch gelang es nicht, die betreffenden Prodd. zu isolieren. Die Kondensation des Benzalmalonesters mit Isobutyrylessigester führte dagegen zu dem in reiner Form darstellbaren 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexandion-(1,3)-dicarbonsäurediäthylester (V.):

$$\begin{array}{c} C_{2}H_{5}OOC \cdot CH_{3} \cdot CO \\ C_{6}H_{5} \cdot CH_{3} \cdot CO \\ C_{3}H_{5}OOC \cdot C \\ C_{9}H_{5}OOC \cdot C \\ \end{array} \\ = C_{2}H_{5} \cdot OH + \begin{array}{c} C_{2}H_{5}OOC \cdot CH - CO \\ C_{6}H_{5} \cdot HC \\ C_{7}H_{5}OOC \cdot CH - CO \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} C_{1}H_{5}OOC \cdot CH - CO \\ C_{2}H_{5}OOC \cdot CH - CO \\ \end{array} \\ \end{array}$$

dessen Konstitution dann noch durch sein Entstehen bei der Methylierung des Phenylhydroresorcindicarbonsäureesters (VI.) sichergestellt werden konnte. Das Di methylderivat zeigt die starke Acidität der Hydroresorcinderivate von letzterem Typus nicht mehr; es gleicht vielmehr auch in seinem Verhalten gegen NaOC₂H₅ den β -Ketohexamethylencarbonsäureestern; beim Kochen mit verd. Mineralsäuren liefert es zunächst durch Verseifung und Abspaltung der COOC₂H₅-Gruppen das 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexandion-(1,3) (VII.), das aber durch Ringsprengung und Aufnahme von H₂O alsbald in die γ -Isobutyryl- β -phenylbuttersäure (VIII.) übergeht.

Das Festhalten der Rk. bei der ersten Phase gelang am besten durch Kochen mit hochprozentiger Essigsäure; dieses Verf. hat sich auch in anderen Fällen bewährt und erscheint vorteilhafter als das zu dem gleichen Zweck anwendbare Erhitzen mit Wasser unter Druck. Das cyclische β-Diketon VII. mit dem Komplex ·CO·C(CH₃)₃·CO· ist in Alkali unl. und zeigt auch keine FeCl₃-Rk.; im Gegensatz zu den in der ·CO·CH₃·CO·-Gruppe nicht alkylierten Hydroresoreinen wird es durch Alkalien, auch k. wss. Ammoniak, sehr leicht aufgespalten. — Der aus n-Butyrylessigester und Benzalmalonester synthetisierte 2-Athyl-5-phenylcyclohexandion·(1,3)-dicarbonsäurediäthylester-(4,6) (IX.) mit dem Komplex ·CO·CHR·CO· hat dagegen noch stark saure Eigenschaften, u. wird durch Mineralsäuren unter Ketonspaltung und Ringsprengung in n-Butyryl-β-phenylbuttersäure übergeführt.

Dibenzylacetessigsäureäthylester, CH₈·CO·C(CH₂·C₈H₈)₂·COOC₂H₈, wurde durch 3-stünd. Kochen mit alkoh. Natriumäthylatleg. fast vollständig unter B. von Di-

benzylessigester, (C₆H₆·CH₂)₂CH·COOC₂H₆, gespalten. Letzterer Ester ist von Fichter u. Schiess (Ber. Disch. Chem. Ges. 34. 1998; C. 1901. II. 403) als fester, bei 88-89° schm. Körper beschrieben worden, während Vff. ihn als Öl vom Kp14. 196-1980 erhielten. Vielleicht war die von FICHTER u. SCHIESS aus Tribenzylacetondicarbonsäurediäthylester gewonnene Substanz der 1,1,2-Tribenzylaceton-1-carbonsäureester, $C_9H_8OOC \cdot C(CH_9 \cdot C_6H_8)_2 \cdot CO \cdot CH_9 \cdot CH_9 \cdot C_6H_8$, denn der von den Vff. dargestellte Ester muß die angegebene Formel besitzen, weil er bei der Verseifung mit methylalkoh. Kalium bei 89-90° schm. Dibenzylessigsäure ergab, die sich identisch erwies mit einem aus Dibenzylmalonester hergestellten Präparat und bei der Veresterung ein wiederum ölig bleibendes Prod. lieferte. - Der Dibenzylessigsäuremethylester, C17H18O2, erstarrte dagegen zu bei 40-41° fl. werdenden Nadeln. - Die Spaltung des Benzalbenzoylessigesters, C.H. CO.C(: CH. C.H.). COOC, H., durch 3-stündiges Kochen mit NaOC2H5-Lsg. führte zu einem Gemisch von Benzoe- und Zimtsäureester. - Als Beispiele für die Beständigkeit acider 1,3-Dicarbonylverbb. erwähnen Vff., daß Benzoylaceton nach 3-stündigem Kochen mit Natriumäthylatleg. noch zu 70% unverändert geblieben, und auch der Succinylobernsteinsäureester selbst nach 15 Stdn. kaum angegriffen war, während andererseits 24-stünd. Kochen von Bernsteinsäureester mit NaOC, Hs in A. nur etwa 5% der Theorie an dem cyclischen Ester ergab. — γ-Acetyl-α-dimethylacetessigester, CH₈·CO·CH₂·CO·C(CH₈)₂·COOCH₂, blieb bei 2-stünd., asymm. Dimethylacetondicarbonsäurediäthylester, C. H. OOC. CH. CO.C(CH₂)₂·COOC₂H₅, auch nach 3-stünd. Kochen mit Natriumäthylatleg. fast unverändert; dagegen wurde der aus letzterem Ester durch Methylieren darstellbare Trimethylacetondicarbonsäureester hierbei zu einem Gemisch von Methylmalonester und Isobuttersäureester aufgespalten.

Der bei der Einw. von Na auf Propionsäureester als Öl vom Kp₁₆. 87—88° gewonnene α -Propionylpropionsäureester, CH₃·CH(CO·C₂H₅)·COOC₂H₅, läßt sich, entgegen den Angaben Isbaels, äthylieren, wenn man in eine sd., mit Äthyljodid versetzte, alkoh. Lsg. desselben langsam eine alkoh. NaOC₂H₅-Lsg. eintropft und bis zum Eintritt neutraler Rk. kocht. Der α -Äthyl- α -propionylpropionsäureäthylester, CH₃·C(C₂H₅)·COOC₂H₅, ist ein Öl vom Kp₁₆. 97—98°, der analog mittels Benzylbromid (zu 75°/₀ der Theorie) erhaltene α -Benzyl- α -propionylpropionsäureäthylester, C₁₅H₃₀O₃, ein Öl vom Kp_{20—31}. 179—183°. Durch 3-stünd. Kochen mit NaOC₂H₅·Lsg. läßt sich letzterer Ester glatt in α -Benzylpropionsäureäthylester,

 $CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ (Öl, Kp_{20-31} . 142—143°), verwandeln.

Der C-Isobutyrylacetessigester, (CH_a)₂CH · CO · CH(CO · CH₃) · COOC₂H₅ (BOUVEAULT, BONGERT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 1088; C. 1903. I. 226) geht beim Kochen mit Natriumathylat in A. in Isobutyrylessigester, (CH,), CH. CO. CH, COOC, H, über; unter der Einw. von NaOC, H5 addiert sich letzterer an Benzalacetophenon zum 1-Isobutyryl-3-benzoyl-2-phenylpropan-1-carbonsäureäthylester, $(CH_{\mathfrak{o}})_{\mathfrak{o}}CH \cdot CO \cdot CH \cdot$ (COOC, H6) · CH(C6H6) · CH2 · CO · C6H6; Krystalle aus A., F. 112°. — Mit Benzalmalonsäureäthylester, in absol. A. oder A. vereinigt er sich (allerdings wenig glatt) zum 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexandion-(1,3)-dicarbonsäurediäthylester-(4,6) (V.); kleine Prismen aus A.; F. 146°; ll. in CS, Chlf., schwerer in Bzl., wl. in A., A., unl. in Alkalicarbonaten; von Atzalkalien wird dieser Ester seiner äther. Lsg. nur unvollkommen entzogen; KMnO4 greift ihn in der Kälte kaum an; FeCls färbt die alkoh. Lsg. anfangs nur schwach, dann aber sehr intensiv blauviolett; auf Zusatz von alkoh. CuCl, fällt aus der Leg. des Esters in der berechneten Menge methylalkoh. KOH das Cu-Salz als grüner, krystallinischer, in CS, ll., in A. und A. wl. Nd. aus. — Bei mehrstündigem Kochen des 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexandion-(1,3)-dicarbonsäurediäthylesters-(4,6) mit Phenylhydrazin in alkoh.-essigsaurer Leg. entsteht ein Bisphenylpyrazolonderivat, C₁₈H₂₄O₂N₄ (X.); in organischen Solvenzien swl., bei 270° noch nicht schm. Krystalle; l. in Alkali und konz. Mineralsäuren,

aus letzteren durch W. wieder unverändert fällbar. — Mit Anisalmalonsäurediäthylester kondensiert sich der Isobutyrylessigester analog zum 2,2-Dimethyl-5-p-methoxyphenylcyclohexandion-(1,3)-dicarbonsäurediäthylester-(4,6), C₂₁H₂₆O₇, der bei 141° schm. Ob mit Zimtsäureester analog der 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexandion-(1,3)-carbonsäureäthylester-(4) entsteht, ist nicht ganz sicher, doch färbte sich die Fraktion vom Kp₁₄. 190—210° mit FeCl₈ blauviolett und mit Kupferacetat grün; auch gab die

Spaltung mit Eg.-HCl γ-Isobutyryl-β-phenylbuttersäure.

Bei 2-stünd. Kochen des aus Benzalmalonester und Acetessigester dargestellten Phenylhydroresorcindicarbonsäureesters (VI.) mit NaOC₂H₅ + überschüssigem Methyljodid wurden neben öligen Prodd. etwa 20% der Theorie an 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexandion (1,3)-dicarbonsäurediäthylester (4,6) erhalten, der mit dem auf dem bereits beschriebenen Wege dargestellten Prod. identisch war. Auf Zusatz überschüssiger, methylalkoh. KOH geht dieser Ester zunächst in Lsg., fällt aber bald in Form seines krystallisierten, in A. wl. Dikaliumsalzes wieder aus. Dieses Salz liefert beim Behandeln mit SS. den Ester unverändert zurück; bleibt es mit der alkoh. KOH in Berührung, so l. es sich innerhalb einiger Stunden, und diese Lsg. setzt dann langsam Krystalle eines in W. ll. K-Salzes ab. Diesem Salz scheint eine unter Verseifung u. Ringsprengung aus dem Ester VI. entstehende Tricarbonsäure zu Grunde zu liegen; man gewinnt sie auf Zugabe von Mineralsäuren als dickes, keine FeCls-Rk. zeigendes Öl, das beim Kochen mit Mineralsäuren unter CO₄-Entw, in γ-Isobutyryl-β-phenylbuttersäure übergeht. — Absolutalkoh. Na-Åthylat greift den 2,2-Dimethyl-5-phonylcyclohexandion-(1,3)-dicarboneäureester-(4,6) nur wenig an; sd. verd. Mineralsäuren führen ihn dagegen direkt in die γ-Isobutyrylβ-phenylbuttersäure (VIII.) über. Nadeln aus 50% ig. Essigsäure; F. 106-107°. - Das Amid dieser S. entsteht beim Schütteln des sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildenden öligen Anhydrids mit konz, Ammoniak; Kryställchen aus W. oder stark verd. A.; F. 126°; ll. in A., wl. in W., A. - Semicarbazon, (CH.). CH. C(: N. NH. CO. NH.). CH, CH(C, H,). CH, CO, H. Krystalle aus verd. A.; F. 165°. - Das 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexandion-(1,3) (VII.) entsteht recht glatt bei mehrtägigem Kochen des Dicarbonsäurediäthylesters-(4,6) mit 80% g. Essigsäure; gleichzeitig sich bildende Spuren von γ-Isobutyryl-β-phenylbuttersäure können mittels Sodalsg. entfernt werden. Nadeln aus A. + etwas Essigsäure; F. 86°; ll. in A., Bzl., Chlf., schwerer in A., Eg., Lg., kaum l. in W., unl. in wss. Alkali; alkoh.-wss. KOH, sowie Mineralsäuren spalten leicht zu γ-Isobutyryl-β-phenylbuttersäure auf, beim Schütteln mit konz. Ammoniak erhält man das Amid dieser S. - Dioxim, C14H18O2N2. Krystalle; F. 235-236°; swl. in h. W., wl. in Bzl., Chlf., leichter in A., zl. in A. — Bisphenylhydrazon, C, H, N4. Gelbliche Prismen aus A.; F. 175 bis 176°; unl. in W., zl. in A., Bzl., etwas schwerer in A., Eg.

n-Butyrylessigester und Benzalmalonester kondensieren sich in Ä. oder A. bei Ggw. von NaOC, H₅ leicht zum 2-Äthyl-5-phenylcyclohexandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylester-(4,6) (IX.); Krystalle, F. 146°; Löslichkeit ähnlich wie bei dem Dimethylderivat; zeigt stark saure Eigenschaften; FeCl₅ färbt die alkoh. Lsg. braunviolett, doch nur wenig intensiv. — Das Benzalmethylisopropylketon, C₆H₅·CH:CH·CO·C₈H₇, wird am besten durch Kondensation von Benzaldehyd und Methylisopropylketon in wss.-alkoh. NaOH dargestellt; sein Dibromid, C₁₂H₁₄OBr₂, krystallisiert aus A. in Prismen vom F. 102—103°. — Wird das ungesättigte Keton mit einer äther. Suspension von Na-Malonester mehrere Stunden gekocht, dann der Ä. abdestilliert und der Rückstand noch etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht eine halbfeste M., die bei der Zerlegung mit verd. H₂SO₄ ein öliges Prod. ergibt. Diesem entzieht eiskalte, verd. KOH geringe Mengen eines Öles, das sich mit FeCl₈ blauviollett färbt und wahrscheinlich der durch Esterkondensation entstandene 2,2-Dimethyl-5-phenylcyclohexandion-(1,3)-carbonsäureester-(4) ist; das Hauptprod. hat die

Formel C₈₁H₈₈O₆ und dürfte der 4-Isopropyl-2,6-diphenyl-3-isobutyrylcyclohexen-(3)-dicarbonsäurediäthylester-(1,1) (III.) sein. Nadeln aus A.; F. 190°; ll. in Bzl., Chlf., wl. in A., Ä., Lg.; wird von KMnO₄ auch bei Ggw. von Soda nicht angegriffen, entsprechend der Erfahrung von JAPP u. LANDER, daß cyclische Doppelbindungen, die zwischen 2 mit H nicht verbundenen C-Atomen stehen, schwer oxydierbar sind. — Die entsprechend ausgeführte Kondensation von Na-Malonester mit Benzalacetophenon ergab den 2,4,6-Triphenyl-3-benzoylcyclohexen-(3)-dicarbonsäurediäthylester-(1,1) (IV.); Krystalle aus A.; F. 197°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1260—78. 9/5. [4/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

Marcel Guerbet, Überführung der α-Oxysäuren in Aldehyde durch Kochen der wässerigen Lösung ihrer Mercurisalze; Anwendung zur Darstellung von l-Arabinose mit Hilfe von Mercurigluconat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 427—32. 5/4. — C. 1908. I. 1165.)

Otto Diels und Paul Blumberg, Über die Konstitution des Kohlensuboxyds (Erwiderung an Herrn Arthur Michael). Gegenüber den Einwendungen MICHAELS (S. 1617) halten die Vff. an ihrer früheren Auffassung (S. 516) bezüglich der Konstitution des Kohlensuboxyds fest. Die Vff. geben zu, daß der von ihnen in Rechnung gezogene Betrag der Acetylenbindung möglicherweise etwas zu niedrig ist, halten es aber für ausgeschlossen, daß sich ein Zahlenwert ergeben kann, der dem experimentell gefundenen entspricht. Für die von den Vff. augenommene Allenformel des Kohlensuboxyds sprechen außer den früher hierfür geltend gemachten Gesichtspunkten auch seine Analogie mit den Keten (vgl. STAUDINGER, KLEVER, S. 1260. 1453), sowie die Fähigkeit, 4 Atome Br zu addieren. — Ferner läßt sich die Beobachtung, daß aus Kohlensuboxyd und Ameisensäure ein sehr eigenartiges Reaktionsprod. gewonnen wird, über das demnächst berichtet werden soll, nur durch die Annahme der Allenformel zwanglos erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1233—36. 9/5. [10/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

R. Stollé, Über die Bildung von Carbodiphenylimid aus Phenylisocyanat. Wird Phenylisocyanat im Rohr 24 Stdn. auf 180° erhitzt, so spaltet es CO₂ ab und geht in Carbodiphenylimid, C(: N·C₆H₅)₂ (Kp₁₁. 163—165°) über. — Nach Hofmann aus Phenylisocyanat u. Triäthylphosphin dargestelltes Diphenyldiisocyanat zerfiel beim Erhitzen fast vollständig in Phenylisocyanat; bei einigen Verss., als das Erhitzen bei etwa 250° abgebrochen wurde, erwies sich der Rückstand als Triphenylisocyanurat. Letzteres krystallisiert aus A. in Nädelchen, aus Bzl. dagegen scheiden sich harte Krystalle ab, die 1 Mol. C₆H₆ enthalten, jedoch leicht unter Abgabe des KW-stoffes verwittern; beim Erhitzen auf 300° tritt fast quantitative Spaltung in CO₂ u. Carbodiphenylimid ein. — Bei der Darst. der trimolekularen Verb. aus dem Phenylisocyanat und K-Acetat bildete sich gleichzeitig eine in W. unl., bei 220° schm. S., die ebenso wie der hierbei schon von Hofmann beobachtete gelbe Körper genauer untersucht werden soll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1125—26. 9/5. [21/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

H. Gorke, E. Köppe und F. Staiger, Messungen der Wirkung einiger hypsochromer und bathochromer Gruppen auf die Farbe von Azobenzol. Die farbändernden Einflüsse machen sich besonders im brechbarsten Teile des Spektrums geltend; doch zeigt sich die Wrkg. auch in Grün und Gelb, allerdings bisweilen im umgekehrten Sinne. — Um sicher zu sein, daß beobachtete Unterschiede nicht durch etwaige Verunreinigungen hervorgerufen sind, muß man die bereits richtigen F. besitzenden Substanzen meist noch sehr oft mit oder ohne Tierkohle umkrystalli-

sieren, bis die optische Unters. konstante Werte gibt. In folgender Tabelle sind die bisher noch nicht dargestellten höheren homologen Äther und bekannte, aber teilweise verschieden beschriebene Verbb. zusammengestellt:

Eine regelmäßige Farbvertiefung läßt sich an den festen Stoffen nicht feststellen. — Dem freien Oxyazobenzol ist die Phenolformel zuzuschreiben; Acyl- und Alkylderivate, sowie Salze bilden sich daraus ohne Umlagerung. Die Möglichkeit, daß das Metall an den N wandert, ist ausgeschlossen, da Oxyazobenzol und sein Na-Salz ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum besitzen, während das des N-Esters ein gauz anderes Aussehen hat. Somit entsprechen sämtliche optisch vergleichbaren Derivate der Formel C₆H₅·N: N·C₆H₄·OR.

Die Best. der farberhöhenden oder vertiefenden Wrkg. geschieht durch Beobachtung der Körperfarbe, bezw. bei genaueren Unterss., durch Ermittlung der Verschiebung des Absorptionsstreifens. Es ist zu beachten, daß man bei den Oxyazokörpern durch entsprechende Wahl von Konzentration oder Schichtdicke der alkoholischen Lösungen die widersprechendsten Resultate erhalten kann. Aus Tucks Aufnahmen (Journ. Chem. Soc. London 91. 450; C. 1907. I. 1404) ersieht man als Grund hierfür, daß die Absorptionskurven sich schneiden. Der Einfluß hypsochromer und bathochromer Gruppen zeigt sich weniger in einer Verschiebung der Absorptionsbande, als vielmehr darin, daß die Stärke der Absorption je nach den Gruppen mehr oder weniger vergrößert oder verkleinert wird; diese Stärke beurteilt man am besten nach der Größe des Extinktionskoeffizienten. Zum Vergleich benutzt man vorteilhaft den molekularen Extinktionskoeffizienten

 $\frac{\varepsilon}{c} = \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Konzentration}}$. Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberlampe, sowie

eine durch ein mäßig großes Induktorium betriebene Wasserstoffröhre benutzt. — Die von HANTZSCH u. GLOVER für das grüne Thalliumlicht nachgewiesene Gültigkeit des BEERschen Gesetzes kann sehr wahrscheinlich auch für die anderen Teile des Spektrums angenommen werden.

Der Einfluß des Lösungsmittels ist in den verschiedenen Teilen des Spektrums nahezu gleich; doch kommen auch Abweichungen vor, z.B. tritt im Grünen bei CCl₄ eine Steigerung der Farbenintensität gegen Chlf. ein, in Blau u. Violett eine Schwächung. Zwecks Auffindung der Besiehungen zwischen der Farbenintensität der Lsg. und der Natur des Lösungsmittels wurden sämtliche physikalische Konstanten von Hexan, Di-, Tri- und Tetrachlormethan einer Durchsicht unterzogen, da in diesen die Farbenintensitäten erst steigen, dann fallen. Aus einer Zusammenstellung der optischen Konstanten von CH₂Cl₂. CHCl₃ u. CCl₄ ist ersichtlich, daß sich eine ähnliche sprungweise Änderung wie bei der Farbe sonst nicht findet (Atomrefraktion für 1 Cl, Refraktionsstere nach TRAUBE, aus der Dispersion be-

rechnete Konstante $p \frac{e}{m}$). Nur die Dielektrizitätskonstante steigt und fällt wie die Farbintensität; Hexan u. Tetrachlorkohlenstoff zeigen die niedrigsten, überhaupt bekannten Werte für dieselbe (ca. 2); die Konstanten von Methylenchlorid u. Chloroform sind etwa dreimal so groß (ca. 7,0 bezw. 5,0). Folgende Tabelle gibt einen Vergleich der molekularen Extinktionskoeffizienten:

SINGLES		de la constante	5	0°/oig. A	. 4	Benzol				
AND SHAPE	λ = 546	436	404	586	436	404	546	436	404	
	grün	blau	violett	grün	blau	violett	grün	blau	violett	
1.	8	440	290	10	850	570	15	665	343	
2.	<2	620	440	3	1880	3330	7	870	600	
3.	19	1010	540	13	1630	1720	14	1150	920	
4.	16	340	310	12	980	700	11	610	370	

1. Azobenzol. — 2. Oxyazobenzol. — 3. Oxyazobenzoläthyläther. — 4. Oxyazobenzolacetat.

Hiernach ergibt sich für die blaue u. violette Linie in allen 3 Lösungsmitteln eine gute Bestätigung der *Chromophortheorie*; Hydroxyl und Oxymethyl wirkt farbverstärkend, Acetyl, in die Hydroxylgruppe eingeführt, farbaufhellend.

Eine weitere Tabelle veranschaulicht, daß die Farbintensität mit dem Mol.-Gew. nur wenig steigt; eine annähernde Proportionalität (HANTZSCH, GLOVEB) ist nicht vorhanden. Phenyl wirkt weniger farbverstärkend, als ein Alkyl von gleichem Mol.-Gew. — Um die Substanzen im geschmolzenen Zustande (also ohne Lösungsmittel) untersuchen zu können, wurde zunächst der Einfluß der Temperatur auf das Verhalten von Azobenzol in buttersaurem Propyl festgestellt. Derselbe ist recht kompliziert; in Grün und Gelb tritt geringe Steigerung (um ca. 30%), in Blau und Violett Abnahme der Farbintensität von etwa gleichem Betrage ein. Zur Berechnung der molekularen Konzentration wurden die D.D. der geschmolzenen Stoffe durch Auswägen in Pipetten bestimmt (OSTWALD—LUTHER):

Substanz bei ca. 75—88°	D.	Molek. Konzentration				
Azobenzol	1,06	5,8				
Oxyazobenzolmethyläther	1,06 1,12	5,3				
Oxyazobenzoläthyläther	1,06	4,7				
Oxyazobenzolpropyläther	1,06	4,4				
Oxyazobenzolbutyläther		4,1				
Oxyazohenzolpropionsäureester	1,11	4,4				
Oxyazobenzolbuttersäureester	1,08	4,0				

Die geschmolzenen Substanzen sind also ca, 5000 mal konzentrierter als die untersuchten Lsgg. — Für die Messungen im Blauen und Violetten betrug die angewandte Schichtdicke 0,0006, für Grün 0,006—0,007. Die Best. der molekularen Extinktionskoeffizenten ergab, daß die geschmolzenen Alkyl- und Acylverbb. etwa gleichstark farbig sind; ebensowenig wie für die feste Form läßt sich für die fl. eine farbaufhellende oder farbvertiefende Wrkg. feststellen. Sämtliche untersuchten Stoffe besitzen im flüssig-geschmolzenen Zustande eine teilweise viel geringere Farbintensität als in Lsg., selbst in indifferenten Fll., und zwar machen sich die Unterschiede auch hier nur im brechbarsten Teil des Spektrums geltend. Die Größe der Steigerung ist sehr verschieden; in Hexanlsgg. beträgt die Zunahme der Farbintensität durch den Lösungsvorgang bei Azobenzol ca. 30%; für den Äthyläther

des Oxyazobenzols aber ca. 300%. Bei den Oxyazokörpern kommt also die farbvertiefende Wrkg. des Oxyalkyls erst durch die Lsg. zur Geltung. Durch den Lösungsvorgang findet nicht nur eine Vergrößerung des Extinktionskoeffizienten statt, sondern auch eine Verschiebung oder Verbreiterung des Absorptionsbandes nach Rot. Festes Azobenzol absorbiert noch weniger Licht als geschmolzenes. -Bei Einw. von NHa auf Oxyazobenzol in Bzl. tritt vollständige Salzbildung erst ein, wenn NH, in großem Überschuß vorhanden ist. Der Ersatz von H durch NH. entspricht in Blau in seiner Wrkg. etwa dem Eintritt von Alkyl; in Violett dagegen steigert sich der Einfluß auf das 2-3-fache. Dissoziierende Lösungsmittel, z. B. 50% ig. A., bewirken eine erhebliche Steigerung der Farbintensität. Die Zunahme derselben in W. (+ Überschuß NH_s) ist proportional der Zunahme der Dielektrizitätskonstante. Der Vergleich zwischen dissoziierendem A. und indifferentem Bzl. ergibt, daß die Steigerung der Farbintensität bei den Salzen etwa viermal so groß ist wie bei den Estern. Da jedoch bereits die Alkyl- und Acylderivate sich beim Lösungsvorgange verschieden verhalten, so wird man diese nur wenig höhere Zunahme höchstens teilweise der Ionenbildung und in der Hauptsache einer Mitwirkung des Lösungsmittels zuschreiben dürfen; jedenfalls findet eine ziemlich bedeutende Farbsteigerung durch Salzbildung ohne Umlagerung statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1156-71. 9/5. [12/3.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)

A. Hantzsch und F. Hilscher, Gelbe azoide und violette chinoide Salze aus Aminoazokörpern. Die Salze aus Aminoazokörpern existieren in zwei Isomeren; Aminoazobenzole erzeugen mit verschiedenen starken, farblosen SS., sehr scharf gesondert, orangegelbe (hellfarbige) und blauviolette (dunkelfarbige) Salze. Die Farbe wird in erster Linie von der Natur des Aminoazokörpers, dann aber auch von der der S. bestimmt. Vorwiegend violette Salze bilden Dimethyl- und Phenylaminoazobenzol, p.Toluolazodimethylanilin, p.Brombenzolazodimethylanilin u. a.; vorwiegend orange Salze Dibromtoluolazodimethylanilin und wohl auch Tribrombenzolazodimethylanilin, während Aminoazobenzol etwa ebensoviel orange wie violette Salze liefert. Schon geringe Veränderungen in der Konstitution des Aminoazobenzols können bei den Salzen Chromotropie, d. i. einen Farbenwechsel von Orange in Violett oder umgekehrt veranlassen. So ist z. B. das Hydrochlorid des Formylaminoazobenzols orange, das des Acetylderivats violett; beim Aminoazobenzol sind Jodat, Dithionat und Toluolsulfonat orange, bei der dimethylierten Base hingegen violett. In vielen Fällen läßt sich ein und dasselbe Salz in den beiden verschieden farbigen Formen erhalten; meist fällt zuerst das orangegelbe, labile Salz, das dann mehr oder minder leicht in das violette, stabile isomerisiert wird. Die B. beider Formen dürfte stets möglich sein, nur sind die Existenzgebiete einer der Formen häufig so eng begrenzt, daß man sie nicht innehalten und deshalb die labile Form nicht isolieren kann.

Mischsalze wie in der Nitrophenolreihe scheinen hier nicht aufzutreten. Die Salze sind schon morphologisch mit bloßem Auge zu unterscheiden; die violetten bilden Nadeln; die orangen meist sehr dünne Blättchen. Der Farbton fleischfarbener Salze ist auf Oberflächenreflexe zurückzuführen. Denn die fleischfarbenen Töne lassen sich nicht durch Verreiben von orangen und violetten Salzen herstellen; einen ähnlichen Farbenton zeigt das Azobenzoltrimethylammoniumjodid, $C_0H_5 \cdot N_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_5)_3J$, von welchem gar keine violetten Salze existieren; zudem sind die fleischfarbenen Salze im durchfallenden Licht orange. — In folgender Tabelle bedeutet h — hell (orange), d — dunkel (violett); Einklammerung — unbeständig.

compared to the compared of th	Chlorid	Bromid	Jodid	Perchlorat	Jodat	Sulfat	Nitrat	Oxalat	Dithionat	Toluolsulfonat	Benzolsulfingt	Trichloracetat
Azobenzoltrimethylammo- niumhydroxyd	h (b) d d	d	h d d	h d d	h h d	h h (d) d	h h (d) d	h h (d) d	h h d	h h d	h h (d) h (d)	h d d
Diäthylaminoazobenzol Phenylaminoazobenzol Formylaminoazobenzol	d h d	h (d) d — d	d	d -	<u>d</u>	d h	d			h -	111	d
p-Toluolazo-o-toluidin p-Toluolazodimethylanilin . Benzolazo-2,6-dibromanilin . p-Brombenzolazodimethyl-	d d d	d d		111	d d —	h d d d	d d	h (d)	h 	h d	d 	1111
anilin	d h	d h		JE II	— h	d	d _					1 1 2
aniliu	h	h	_	_	_	h	_	_	_	h	S THE STREET	-

Die orangen Salze sind echte Aminoazosalze (azoide Salze), $C_0H_5 \cdot N : N \cdot C_8H_4 \cdot NR_1HX$, die violetten die isomerisierten, chinoiden Salze, $C_0H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : NR_2X$; man könnte sie Chinonhydrazonimoniumsalze nennen. Beweisend für die Konstitution der orangen Salze ist der Umstand, daß sie fast dieselbe Farbnuance und fast dasselbe Absorptionsspektrum besitzen wie die Azobenzoltrimethylammoniumsalze. — Die violetten Salze sind monomolekular, also wahre Isomere der orangen Salze; sie können daher nur chinoide Formen darstellen, was sich optisch nachweisen ließ. Man erhält nämlich aus Methylphenylhydrazin und Chinonimid die Lsg. einer sehr unbeständigen, violetten Base, der nur die chinoide Formel $C_0H_5 \cdot N(CH_3)N : C_0H_4 : NH$ zukommen kann, und welche das für die violetten Salze charakteristische Bandenspektrum liefert.

Wechselseitige spontane Übergänge zwischen den (festen und trockenen) gelben und violetten Salzen finden bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt, wohl aber häufig beim Erwärmen. Bisweilen wandeln sich die labilen, d. i. fast stets die gelben, Salze durch Spuren von SS., selbst durch bloßes Reiben in die stabilen violetten Salze um, welche, da die Isomerisation durch Druck herbeigeführt wird, eine größere Dichte besitzen müssen. - In Lsg. befinden sich beide Isomeren im Gleichgewichte, dessen Lage von der Natur des Anions und Kations, vor allem aber von der des Lösungsmittels abhängt. Chlf. und indifferente Mittel bevorzugen, bezw. konservieren meist den violetten Typus; Aceton, A., A. meist den gelben. In verd. wss. SS. ist das Mengenverhältnis der beiden Salze bisweilen stark von der Art des Aminoazokörpers abhängig. Konz. H.SO. liefert fast ausnahmslos den Azotypus; erst bei zunehmender Verdünnung der gelben Lsg. treten violette Farbentöne und chinoide Bandenspektren auf. - Aus einer Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß die Absorptionsspektren des Azobenzols, Oxyazobenzols und der verschiedenen Aminoazokörper mit ihren Alkyl- und Acylderivaten, ferner die Azobenzoltrimethylammoniumsalze und die orangen Salze der Aminoazokörper durchaus ähnliche Absorptionsverhältnisse besitzen. Die Hydroxylgruppe wirkt im Azobenzol deutlich, die Aminogruppe stärker, die Dimethyl-, Diäthyl- und Phenylgruppe am stärksten bathochrom, die Acylgruppen schwach hypsochrom; Br wirkt

im Anilinrest schwach hypsochrom, im Benzolrest schwach bathochrom, Salzbildung im Aminrest sehr schwach hypsochrom. — Die isomeren violetten Salze zeigen stets Bandenspektren. Wie der Vergleich der Absorptionsspektren ergibt, wird das Spektrum und demnach auch die Farbe durch intramolekulare Umlagerungen völlig verändert, während bei Substitution und Salzbildung die Änderung nur unwesentlich ist.

Der blaue Oberflächenschimmer des aus A. krystallisierten Aminoazobenzols verschwindet durch Krystallisation bei Luftabschluß und könnte von Spuren eines Oxydationsprod. herrühren. Chlorid, violett. - Hydrochlorid, beim Eintropfen von Basenlsg. in Acetylchlorid + A., fleischfarben; im Exsiccator haltbar. - Hydrobromid, nur violett; ebenso Hydrojodid. - Perchlorat, violett; Jodat, blaß orangegelb. - Nitrat, fleischfarbene Blättchen; fällt aus A. pulverig; läßt sich wegen seiner Zersetzlichkeit nicht durch Erwärmen in das violette Salz umlagern, wohl aber durch Reiben des frisch dargestellten Pulvers aus A. Beide Salze regenerieren durch Alkalien reines Aminoazobenzol. - Neutrales Sulfat, feines, rein gelbes Pulver; wohl das beständigste Azosalz; geht beim Reiben nur schwierig in das violette Salz über. - Saures Sulfat, violett. - Neutrales Oxalat, gelbe Blättchen, aus A. pulverig; wird bei ca. 100° oder durch Reiben violett. - Dithionat, fleischfarbene Blättchen. - Toluolsulfonat und benzolsulfinsaures Salz, gelbe, mikrokrystallinische Pulver aus Ä. - Trichloracetat, violett mit metallisch grünem Oberflächenschimmer. - Dimethylaminoazobenzol. Hydrochlorid, nur violett; desgleichen Hydrobromid und Hydrojodid. - Saures und zweifach saures Sulfat, violette Krystalle aus A. und A. - Perchlorat, violett. - Nitrat, aus A. Pulver, aus A. violette Nadeln. - Vierfach saures Oxalat, lange, dünne, violette Nadeln, bezw. Pulver. Gelbes Oxalat, nur in Lsg. bei Ausschluß von Feuchtigkeit. - Trichloracetat und Toluolsulfonat, violett. - Benzolsulfinat, schmutzigbrauner Nd.; wird beim Anhauchen violett. - Diäthylaminoazobenzol, aus Diazoniumsalz und Diäthylanilin; goldgelbe Krystalle; F. 95°; besitzt größere Tendenz zur B. der gelben Salze. - Hydrochlorid, krystallinisch, orangegelb; wird durch Druck violett. Ebenso verhält sich das Hydrobromid; die übrigen Salze krystallisieren schlecht. - Phenylaminoazobenzol liefert nur violette Salze.

Formylaminoazobenzol. Das hell fleischfarbene Chlorid wird schon beim Stehen unter äth. HCl violett; Sulfat, gelb. - Acetylaminoazobenzol, Chlorid, carminrot; verliert leicht HCl. - Hydrobromid, trocken carminrot, ätherfeucht violett. -Durch H.SO, fällt aus Ä. ein hell fleischfarbenes Sulfat, das freie S. enthält und beim Trocknen violett wird. - Neutrales Sulfat, orangefarbene Nädelchen; wird beim Reiben violett. - p-Toluolazo-o-toluidin. Hydrochlorid, carminrotes Pulver aus A.; violette Nadeln aus w. wss. HCl. - Das violette Sulfat ist ein Gemisch aus saurem und neutralem Salz; das orangefarbene ist neutral (fällt bei Basenüberschuß). - Die stark sauren Nitrate bilden violette Nadeln. - Oxalat, orange Nadeln aus W. + A.; gelbbraunes Pulver aus Ä. durch Bzl.; wird durch gelindes Reiben violett. - Dithionat, fleischfarben; ebenso das Toluolsulfonat. - Jodat, trocken carminrot, feucht violett. - Benzolsulfinsaures Salz, hellorange Nadeln aus A.; wird schon durch schwachen Druck violett und, falls nicht zu stark gedrückt wurde, nach einiger Zeit wieder hell. - Toluolazodimethylanilin; Hydrochlorid, violett; ebenso das saure und neutrale Bromid. - Einfach saures Sulfat, violette Nadeln. Gleichfalls violett sind die sauren Sulfate, das Nitrat, Jodat und Toluolsulfonat. Das benzolsulfinsaure Salz fällt aus A. erst braun, wird aber rasch violett. - Benzolazo-2,6-dibromanilin; bellgelbe Nadeln aus A. + Bzl.; F. 191°. Das violette Hydrochlorid ist unbeständig; Hydrobromid und Sulfat ebenfalls violett. - p-Brombenzolazodimethylanilin; Hydrobromid, Hydrochlorid, Sulfate und Nitrat sind violett. - Dibromtoluolazodimethylanilin; aus dem Diazoniumchlorid in A. und

Dimethylanilin; orange Nadeln aus A.; F. 156°. Hydrobromid und -chlorid, orange aus Ä. Weder aus diesem, noch aus dem gelben Sulfat, Jodat und Toluolsulfonat wurden violette Salze erhalten. — Tribrombenzolazodimethylanilin; Hydrochlorid und Hydrobromid, hellorange; violette Salze ließen sich nicht gewinnen. — Durch W. werden alle Salze zers. Eine Tabelle gibt einen Überblick über die Farbe der Lsgg. in Chlf. und Aceton. Zu bemerken ist, daß das orange salzsaure Diäthylaminoazobenzol von Aceton gelb, von Chlf. violett gelöst wird. — Bei Best. der Absorptionsspektren fester Substanzen fixierte man das Prod. auf einem gehärteten Filter und untersuchte so spektralanalytisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1171—87. 9/5. [26/3.].)

A. Hantzsch, Nachweis der Umlagerungstheorie der Indicatoren an Methylorange und Helianthin. Die optische Unters. des Helianthins und seines Na-Salzes, des Methylorange, erweist ebenso wie das Verhalten beider gegen Säuren, die chemische Natur des Farbenumschlags bei Indicatoren. Wie die echten Salse aus Amino-azobenzolen, existieren auch die sogenannten freien Aminoazobenzolsulfosäuren in zwei scharf gesonderten orangen und violetten Formen. Folgende Zusammenstellung veranschaulicht diese Verhältnisse:

Orange Reihe.

Violette Reihe.

A. Aminoazobenzolderiyate.

Alle freien Aminoazobenzole. Einige Salze derselben, besonders Aminoazobenzolbenzolsulfonat.

Die meisten Salze derselben, besonders Dimethylaminoazobenzolbenzolsulfonat.

B. Sogenannte Aminoazobenzolsulfo- und- carbonsäuren.

Alle Alkalisalze derselben.
Aminoazobenzolsulfosäure.
Dimethylaminoazobenzolcarbonsäure.

Monomethyl-, Dimethyl-, Diäthylaminoazobenzolsulfosäure. Hydrochlorid der Dimethylaminoazobenzolcarbonsäure.

Trotz der schwach auxochromen Wrkg. der Alkyle bei freien Aminoazokörpern (vgl. das vorhergehende Ref), ist die Ggw. oder Abwesenheit von Alkylen ohne Einfluß auf die Zugehörigkeit zu einer der beiden Reihen; schon durch Einführung eines Methyls wird die orange S. violett, und diese Farbe vertieft sich nicht mehr durch Hinzutritt weiterer Gruppen. Bei der Überführung von Dimethylaminoazobenzol in die Carbonsäure bleibt die orange Farbe erhalten, während die Sulfosäure (Helianthin) violett ist. Alle (gelbe und violette) Sulfosäuren liefern orangegelbe Alkalisalze. Hiernach kann man die Farbäuderungen (orange violett) nicht durch auxochrome Wrkgg. erklären. Die sogenannten Aminoazobenzolsulfosäuren (innere Sulfonate) verhalten sich wie die echten Sulfonate der entsprechenden freien Aminoazobenzole; es ist demnach wahrscheinlich, daß auch sie zwei Reihen der azoiden und chinoiden Formen bilden.

Der Azotypus ist hier in den Alkalisalzen der Sulfosäuren festgelegt, die stets orange sind. Die Unters. der Spektren der festen Stoffe ergab, daß alle gelborangen Formen ein azoides Spektrum besitzen, während das Dimethylderivat, das Helianthin, das Bandenspektrum der chinoiden Verbb. zeigt. Dies veranschaulicht die Zusammenstellung:

Azoide orange Salze. | Chinoide violette Salze. Extramolekulare Sulfonate.

I.
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \quad C_6H_5 \cdot SO_5 \\ \parallel & \searrow O \\ N \cdot C_6H_4 \cdot NH_3 \end{array}$$

II. $C_6H_5 \cdot NH \quad C_8H_5 \cdot SO_9 \rightarrow N : C_6H_4 : N(CH_3)_2$

Amino azobenzolbenzolsulfon at.
XII. 1.

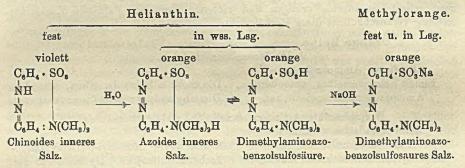
Sog. Dimethylaminoazobenzolbenzolsulfonat.

Azoide orange Salze. | Chinoide violette Salze.

Intramolekulare Sulfonate.

$$\begin{array}{c|c} N \cdot C_8 H_4 \cdot SO_9 \\ III. & \parallel & >O \\ N \cdot C_6 H_4 \cdot NH_3 \\ Aminoazobenzolsulfosäure. \\ \end{array} \begin{array}{c} NH \cdot C_8 H_4 \cdot SO_2 \\ IV. & \parallel & >O \\ N: C_6 H_4: N(CH_8)_2 \\ Sog. \ \textit{Dimethylaminoasobenzolsulfosäure.} \end{array}$$

Die Ergebnisse der optischen Unters. der wss. Lsgg. von Helianthin u. Methylorange sind gleichfalls nur mit der chemischen Theorie des Farbenumschlages vereinbar. Die orange, wss. Lsg. des violetten Helianthins zeigt dasselbe Azospektrum wie die Methylorangelsg.; das im festen Zustande chinoide innere Salz isomerisiert sich also beim Übergang in Lsg. zur azoiden Form. Erst durch überschüssige starke Säuren wird die Lsg. violett und zeigt dann auch das chinoide Spektrum. Durch abgebildete Spektren veranschaulicht Vf. diese Verhältnisse. Die Lsgg. sind optisch identisch (Extinktionskoeffizient) und bestätigen die Gültigkeit von BEERS Gesetz. Aus der Zusammenstellung:



sieht man, daß auch ein oranges, festes Helianthin möglich wäre; doch dürfte dasselbe ebensowenig stabil sein wie das orange, feste Sulfonat des Dimethylamino-azobenzols. — In der durch Ansäuern violett gewordenen Indicatorlsg. ist Gleichgewicht zwischen azoiden u. chinoiden Formen vorhanden, das durch starke Säuren vollständig nach der Chinonseite verschoben wird; dies läßt sich auch durch optische Messungen bestätigen. Da mit Helianthin als Indicator in starker Verdünnung gearbeitet wird, so verwandelt schon ein Tropfen Säure die azoiden Molekeln in chinoide. Die Lsg. könnte mit festem Helianthin identisches Salz oder das chinoide Hydrochlorid enthalten. Theoretisch muß Gleichgewicht beider vorhanden sein; praktisch jedoch dürfte, wie auch der Vers. zeigt, das leicht zersetzliche Hydrochlorid nur in geringer Menge auftreten. Letzteres erhält man annähernd rein nur durch Umlösen von Helianthin aus h., konz. HCl; violette Nadeln, trocken durch Oberflächenreflex bräunlich. Der Farbenumschlag beruht demnach im wesentlichen auf einer Isomerisation zum violetten, chinoiden, inneren Salz:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2N : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot C_8H_4 \cdot SO_8.$$

Der umgekehrte Übergang des Helianthins in die orange, wss. Lsg. erfolgt, ebenfalls katalytisch, durch W. Derartige Gleichgewichtsverschiebungen werden häufig durch noch indifferentere Lösungsmittel verursacht. — Die gelbe Aminoazobenzolsulfosäure und deren violette Alkylderivate liefern hellorange Alkalisalze. — Diäthylaminoazobenzolsulfosäure aus Diazobenzolsulfosäure und Diäthylamilin, ist im festen Zustande violett; swl. in W.; in Alkalilsg. gelb. — Dimethylaminoazobenzolcarbonsäure, aus diazotierter p-Aminobenzoesäure und Dimethylamilin, ist orange;

es dürfte die offene Azocarbonsäure, $(CH_3)_1N \cdot C_6H_4 \cdot N_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, vorliegen. Das Hydrochlorid bildet sich auch durch Überleiten von HCl über die feste Säure und ist beständiger als das des Helianthins; violette Nädelchen aus wss. HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1187—95. 9/5. [26/3.].)

JOST.

Edgar P. Hedley, Spektroskopische Untersuchung isomerisierbarer Nitrokörper im Ultraviolett. Es wurde die Methode von HARTLEY (Journ. Chem. Soc. London 47. 685) benutzt. Man photographiert das Spektrum, welches von glühenden Metallelektroden ausgesandt wird, nachdem die Strahlen die zu untersuchende Lsg. in stufenweise fortschreitender Schichtdicke passiert haben. Das Spektrum dehnte sich aus von der Wellenlänge 6438 im sichtbaren Teil bis 2024 im Ultraviolett. Bezüglich der Abbildungen der nach den Photographien gezeichneten Molekularvibrationskurven sei auf das Original verwiesen. Hervorzuheben ist folgendes: Nitromethan in wss. Lsg. absorbiert nur die äußersten Strahlen im Ultraviolett. Das Na-Salz in W. zeigt hiergegen eine starke Zunahme der allgemeinen Absorption, größer als der geringen Vergrößerung des Mol.-Gew. entspricht; durch weiteren Zusatz von NaOH tritt kaum eine weitere Änderung ein. Da nach HARTLEY und HUNTINGDON die Spektren der Alkalisalze aliphatischer Säuren sehr wenig von denen ihrer Salze abweichen, können die Alkalisalze des Nitromethans nicht Derivate des echten Nitrokörpers sein; nach HANTZSCH sind dieselben tatsächlich isomerisierte aci-Nitrosalze, RCH: NO, Me, mit einer Bindung des Metalles an O. Durch 1 Mol. NaOH ist also bereits fast alles Nitromethan isomerisiert. - Dinitromethan ist in A. farblos, in W. stark gelb; noch stärker gefärbt ist das K-Salz; beide Legg. zeigen eine gleichartige Absorptionskurve. Das Absorptionsspektrum ist von dem des aci-Mononitrosalzes völlig verschieden, erinnert vielmehr an die Spektra der Nitraniline, welche nach BALY durch eine chinoide Bindung bedingt sind. Dies ist ein optischer Beweis für die Auffassung von HANTZSCH, daß nämlich die gelben Salze aus Dinitrokörpern R. CH(NO2), doppelt isomerisiert sind,

etwa im Sinne der Formel R.C. NO.OK

Dieselben Erscheinungen zeigen sich beim Bromdinitromethan, Phenyldinitromethan und beim Nitroform. Ersteres ist in Ä. farblos und zeigt gar kein Absorptionsband (echter Nitrokörper); in W. wird es zu einer starken S. isomerisiert, bildet also viel farbige aci-Ionen; durch HCl wird es wieder weniger dissoziiert und dadurch zum Teil zurückisomerisiert, was man schon am Hellerwerden der Lsgerkennt. Das Gleichgewicht zwischen echten und aci-Dinitrokörpern läßt sich spektrophotometrisch darstellen durch:

Ebenso zeigen die farblosen Lsgg. des freien Phenyldinitromethans allgemeine, die dunkelgelben, alkal. Lsgg. der aci-Salze selektive Absorption. — An den farblosen Chlf.-Lsgg. des o- und m-Nitrophenylnitromethans beobachtet man gleichfalls keine Absorptionsbänder; nur bei der etwas gelben Chlf.-Lsg. der p-Verb. ist ein solches angedeutet. Die typischen Benzolbänder sind verschwunden, weil nach BALY u. Collie die Nitrogruppe die Restaffinität im Benzolring verändert, bezw. neutralisiert. Auf Grund der Ähnlichkeit der Spektren dürften auch in diesen farblosen Lsgg. die echten Nitrokörper vorhanden sein. Werden die Lsgg. jedoch alkal. und damit farbig, so erscheinen die typischen Bzl.-Bänder im Ultraviolett und außerdem ein Band im sichtbaren Teil, welches dem der alkal. Lsg. des Di-

nitromethans sehr ähnlich ist. Dadurch, daß die NO₂-Gruppe an der Salzbildung teilnimmt, werden die Affinitäten zwischen ihr u. dem Bzl. gelöst, und der Benzolrest tritt wieder in seiner normalen Form im Ultraviolett auf, während die beiden NO₂-Gruppen sich wie bei den aliphatischen Verbb. an der Salzbildung beteiligen und das chinoide Band im sichtbaren Spektrum bedingen (I. u. II.).

I. II.
$$CH: NO_2K$$
 $CH = NO_2 \cdot K$ $CH_1 \cdot NO_2 \cdot K$ $CH_2 \cdot NO_3 \cdot K$ $CH_3 \cdot NO_3 \cdot K$ $CH: NO_2 \cdot K$ $CH: NO_2 \cdot K$ $CH: NO_2 \cdot K$ $CH: NO_2 \cdot K$ $CH: NO_3 \cdot K$ $CH: NO_3 \cdot K$ $CH: NO_3 \cdot K$ $CH: NO_4 \cdot K$ $CH: NO_2 \cdot K$ $CH: NO_2 \cdot K$ $CH: NO_2 \cdot K$ $CH: NO_2 \cdot K$ $CH: NO_3 \cdot K$ $CH: NO_4 \cdot K$ $NO_3 \cdot K$ $NO_3 \cdot K$ $NO_3 \cdot K$ $NO_4 \cdot K$

Wegen des Auftretens von Benzol- wie von chinoiden Bändern dürften die Moleküle zwischen Benzol- u. Chinonzustand oszillieren (III. u. IV.). Die Stellung der Nitrogruppe im Kern zu der in der Seitenkette beeinflußt die Beziehung des Chinoidbandes zum Benzolband, was aus einer Zusammenstellung des o., m- und p-Salzes deutlich hervorgeht. Für das Auftreten des Chinoidbandes ist die p-Stellung am günstigsten, weniger die o- und am wenigsten die m-Stellung. — Der Umstand, daß manche gleichkonzentrierte, alkal. Lsgg. nahe verwandter Nitrokörper verschieden intensiv erscheinen, hat seinen Grund darin, daß die Absorption aus dem unsichtbaren Teil des Spektrums in den sichtbaren verschoben wird; der Verlauf der Kurven bleibt trotzdem ähnlich. — Die Erscheinung schließlich, daß gleichfarbige Lsgg., z. B. von o- und p-Nitrophenylnitromethankalium, beim Verdünnen ihre Farbe sehr verschieden abschwächen, läßt sich dadurch erklären, daß die Kurve des p-Körpers sich im sichtbaren Teil mehr vertieft als die des o-Salzes, weil in der Lsg. des p-Salzes mehr chinoide Moleküle vorhanden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1195—1203. 9/5. [26/3.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)

A. Hantzsch u. F. Staiger, Zur Charakteristik auxochromer Wirkungen. Vff. haben den auxochromen Einfluß zahlreicher O-freier (besonders halogenhaltiger) u. O-haltiger Lösungsmittel auf Mononitrohydrochinondimethyläther bestimmt. Wie man aus der Zusammenstellung der Ergebnisse ersieht, wirken Halogene als Substituenten in O-freien Lösungsmitteln auxochrom auf die gelöste Substanz, und zwar Br und J fast stets stärker als Cl; in O-haltigen Mitteln geht diese Regelmäßigkeit verloren. Sehr sehwach ist die Wrkg. gesättigter, nicht substituierter Fettsäureester, ziemlich stark die der Alkohole; beide büßen diese Wrkg. um so mehr ein, je mehr die Gruppengewichte der beiden Alkyle gegenüber dem "ungesättigten" Carbonyl und Hydroxyl in die Wagschale fallen. Dementsprechend steht W. an der Spitze der Alkohole. Die ungesättigte Cyangruppe zeigt sich im Cyanessigäther u. ebenso das ungesättigte Alkoholradikal im Allylalkohol von besonders starker Wrkg. -Der flüssige Nitrohydrochinondimethyhäther ist zwar stärker farbig als seine Lsgg. in den indifferenten KW-stoffen und Fettsäureestern, aber schwächer als die in Chlf., Alkoholen, W. und ungesättigten Fll. Hier wie bei den Alkyl- und Acylderivaten des Oxyazobenzols (vgl. das Ref. S. 1879) zeigt sich, daß nicht die Substituenten, sondern die Lösungsmittel die wahren Auxochrome sind.

Der Einfluß der Vermehrung der sogenannten chromophoren Nitrogruppen beim Eintritt in einen Bzl.-KW-stoff und in den Hydrochinondimethyläther auf die Farbintensität in verschiedenen Medien ist in einer weiteren Tabelle veranschaulicht. Die Intensität steigert sich beim Übergang von Mono- in Dinitrotoluol; sie sinkt beim Übergang von Mononitrohydrochinondimethyläther in den Di- und Trinitroäther, in letzterem Falle mit Ausnahme der Legg. in Methylenchlorid u. Essig-

cster. Man sieht, daß ein und dasselbe Lösungsmittel selbst auf nahe verwandte Stoffe verschieden stark wirken kann. — Aus einer anderen Zusammenstellung ist ersichtlich, daß auch die durch verschiedene Verteilung der sogenannten chromophoren Nitrogruppen isomeren Dinitrohydrochinonäther sehr verschiedene Farbenintensität besitzen. — In Methylalkohol ist die Molekularextinktion von der Verdünnung unabhängig, also BEERS Gesetz gültig, nicht aber in anderen Medien, z. B. Essigester; der ungesättigte Stoff wird erst durch einen großen Überschuß des fast indifferenten Solvens vollständig in die stärker farbige Form, d. h. in die Verb. zwischen gelöstem und lösendem Stoff übergeführt.

Zur Erlangung weiteren Aufschlusses über die gesamte Lichtabsorption wurden die untersuchten Stoffe auch in sehr verschiedenen Lösungsmitteln im sichtbaren Teil des Spektrums photographiert und die Länge der Absorptionsbanden ausgemessen. — Eine Best. der Absorptionskurven im Ultraviolett für ½1000-n. Lsgg. von Nitrohydrochinonäther in Hexan, Chlf. und W. führte Hedley aus. Die drei Kurven sind sehr ähnlich; besonders in Hexan absorbiert der Äther fast genau wie p-Nitranisol, ist also als wahre, normale Nitroverb. gelöst. Man ersieht deutlich aus den Kurven, daß auxochrome Wrkgg. den allgemeinen Charakter der Lichtabsorption nicht wesentlich ändern. — Allgemein gültige Regeln für auxochrome Wrkgg. von Solvenzien und Substituenten lassen sich nicht aufstellen. Selbst die Substitution von Alkalimetallen beeinflußt die Farbe bei der Salzbildung organischer Säuren regellos. Die früher von Hantzsch ausgesprochene Ansicht, daß farblose Säuren unbedingt farblose Salze geben müßten, ist für ungesättigte Verbb. nicht mehr haltbar.

Es muß durch genaue optische Untersuchungen festgestellt werden, ob Farbänderungen auf auxochromer Wrkg., auf wirklichen Umlagerungen oder auch auf beiden gleichzeitig beruhen. Trotz mancher, dem Auge bedeutend erscheinender Farbänderungen und mancher erheblichen Zunahme der Molekularextinktionen, beeinflussen auxochrome Substituenten und Lösungsmittel den allgemeinen Charakter der Lichtabsorption doch nicht wesentlich und auch nicht regelmäßig. Alle echten Nitrophenol- u. Azobenzolderivate geben in den verschiedensten Medien stets sehr ähnliche Absorptionsspektra, die sich durch auxochrome Substituenten oder Lösungsmittel wohl verschieben, aber doch den Spektren der Muttersubstanzen ähnlich bleiben. Das gleiche gilt für die Absorptionskurven mit Einschluß des Ultravioletts. - Umlagerungen dagegen verändern Farbe und Charakter der Lichtabsorption vollständig (vgl. die vorhergehenden Referate.) Große Unterschiede bestehen auch z. B. zwischen den farblosen, echten Diketohydrindenen und ihren isomerisierten tiefroten Alkalisalzen. Diese optisch sehr stark veränderten Stoffe sind auch chemisch stark veränderte, und zwar isomerisierte Formen. Außer intramolekularen Umlagerungen und auxochrom wirkenden Stoffen vermögen auch chemische Veränderungen eine Modifikation der Farbe herbeizuführen. Bei nicht tautomeren Stoffen können strukturell nicht darstellbare Isomerien Platz greifen. Dahin gehören die Chromoisomerien, welche u. a. bei den gelben und roten Nitranilinen und Dialkylnitranilinen auftreten. Die Existenz farbiger u. farbloser Modifikationen eines und desselben Stoffes, z. B. bei den Derivaten des Succinylobernsteinäthers, ist durch KAUFFMANNS Auxochromtheorie nicht zu erklären u. zweifellos auf chemische, wenn auch nicht gerade strukturelle Verschiedenheit zurückzuführen. -Zum Schluß sprechen Vff. über die Deutung und Formulierung der Wrkg. von Auxochromen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 1204-13, 9/5, [26/3].)

A. Hantzsch, Fluorescenz, Luminescenz und chemische Konstitution. Mit Bezug auf die Veröffentlichung von KAUFFMANN (S. 241) konstatiert Vf., das die Fluorescenz des hydrochinondisulfosauren Kaliums nur außerordentlich schwach ist. Man

erkennt dieselbe erst deutlich vor einem Lichtbogen mit Fe-Elektroden, wenn man gleichzeitig die von Kauffmann beschriebene Vorrichtung zu Hilfe nimmt; diese Methode ist dann zur Wahrnehmung äußerst schwacher Fluorescenzerscheinungen besonders geeignet. — Kauffmanns Angabe einer mäßig starken Fluorescenz kann mithin nicht aufrecht erhalten werden; nicht haltbar ist auch der Satz, daß die Sulfogruppe ein Fluorogen von sehr großer Wirksamkeit sei. Vor allem muß es abgelehnt werden, daß solche Beobachtungen (auch die über Luminescenz) zu Spekulationen über Beziehungen zur Konstitution herangezogen werden, zumal da die Folgerungen mit anderen Tatsachen nicht übereinstimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1214—16. 9/5. [26/3.].)

A. Hantzsch, Unveränderlichkeit der Farbe konstitutiv unveränderlicher Säuren bei der Bildung von Alkalisalzen und von Ionen. Die Körperfarbe ist gegenüber den einfachsten und geringfügigsten physikalischen und chemischen Veränderungen außerordentlich empfindlich. Bisweilen ändert sich die Farbe eines gelösten Stoffes schon mit der Konzentration; verschiedene Ausnahmen stehen der Allgemeingültigkeit des Beerschen Gesetzes von der Unabhängigkeit der Absorption von der Verdünnung im Wege. Im Zusammenhang damit steht die Frage von der Farbveränderung bei der Ionisation. Manche Tatsachen wirken komplizierend; so ändern viele konstitutiv anscheinend unveränderliche Stoffe ihre Farbe beim Lösen je nach der Natur des Lösungsmittels; die Farbe der Lsg. variiert häufig sehr stark mit der Temperatur. Rühren — nach der chemischen Theorie des Vfs. — diese Farbänderungen von chemischen Veränderungen her, so müssen andererseits konstitutiv unveränderliche, farbige Stoffe beim Lösen in indifferenten Solvenzien, beim Übergang in Ionen und auch in Salze optisch unveränderlich bleiben.

Nun besitzen sämtliche farbveränderlichen Stoffe, z. B. Jod, Polynitrobenzole. Azobenzol, Chinon, Azobenzolsulfosäure, Aminoazobenzol, Kupfersulfat, Kobaltchlorür u. a., die gemeinsame Eigenschaft, daß sie ungesättigt sind; sie vermögen andere Stoffe zu addieren. Diese Additionsprodd, sind meist anders gefärbt; beim Lösen tritt also durch Bindung des Lösungsmittels Farbänderung ein. - Zu den völlig unveränderlichen Stoffen gehören in wss. Lsg. die Permanganate, das hydratische Kupfersulfat, Chromate, Dichromate, wohl auch Platinchlorwasserstoffsäure und ihre Salze, die komplexen Co- und Cr-Salze etc. Alle hierher gehörigen Substanzen sind komplexe Stoffe. Es ließ sich nachweisen, daß der optisch unveränderliche Bestandteil der farbigen Elektrolyte der Komplex ist. Bei Unveränderlichkeit des komplexen, farbigen Anions oder Kations u. Farblosigkeit des anderen Ions wird die Körperfarbe u. das Absorptionsspektrum weder durch Lösungsmittel, noch durch Ionisierung, noch durch Temperaturveränderung, noch endlich durch Salzbildung verändert. Die Komplexe im Sinne von WERNERs Theorie erscheinen so als optisch unveränderliche Verbb. Für den Nachweis der optischen Unveränderlichkeit wurde Platinehlorwasserstoffsäure und ihr Na-Salz, und zwar in Form der luftbeständigen Hexabydrate gewählt. Das Absorptionsverhältnis bestimmte CLARK.

Aus den beobachteten, tabellarisch geordneten Werten geht hervor, daß Säure und Salz in demselben Solvens optisch völlig identisch sind. Die Lichtabsorption ist unabhängig vom Dissoziationsgrade und von der Temperatur. Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel machte sich im Violett u. Blau gar nicht, im Grün wenig bemerklich. — Den Verlauf der gesamten Lichtabsorption bis ins Ultraviolett untersuchte K. Meyer; als Lichtquelle diente Eisenbogenlicht. Die Ergebnisse sind in 2 Figuren graphisch dargestellt. Der Einfluß der Lösungsmittel (W., Methyl-, Athyl- und Amylalkohol) auf die Lichtabsorption des komplexen Stoffes ist sehr gering. Eine merkliche Veränderung der Intensitäten beobachtet man im äußersten Violett u. im Grün. Im Grün wachsen die Molekularextinktionen mit zunehmendem

Molekulargewicht der Lösungsmittel um wenige Prozente; die scheinbar größere Veränderung im Ultraviolett ist wohl zum Teil dadurch bedingt, daß die Alkohole mit wachsendem Mol.-Gew. in zunehmender Stärke das äußerste Ultraviolett absorbieren. - Optisch indifferente Lösungsmittel werden beim Lösen nur dann wirken, wenn sie sich an der Komplexbildung beteiligen. - Analog der Platinchlorwasserstoffsäure u. ihrem Salz verhalten sich Chromate, Dichromate, Dichromsäure u. Permanganate. - Da die Lichtabsorption unabhängig ist von Temperatur, Konzentration u. Salzbildung, also vom Vorhandensein u. vom Grad der Ionisation, so haben die Ionen nicht ein anderes Lichtabsorptionsvermögen als dieselben Atomgruppen im nicht dissoziierten Zustand. Solange der farbige Komplex nicht geändert wird, ändern sich auch die optischen Eigenschaften nicht. Ein Wechsel der Valenz des zentralen Atoms bewirkt eine Veränderung der Farbe des Komplexes (MnO4' ist violett, MnO4" grün). Salze, Säuren, Basen mit völlig gesättigten, farbigen Komplexen sind optisch unveränderlich, gleichviel, ob sie ionisiert sind oder nicht, und mit welchen farblosen Kationen oder Anionen sie verbunden sind. Stoffe, die als ungesättigt erst durch Addition einer bestimmten Zahl von W.- (oder NHs-) Molekeln einen gesättigten, farbigen Komplex erzeugen, verändern hierbei ihre Farbe stark; ist dieser Komplex dann fertig gebildet, so scheinen sie auch bei Überschuß des additionsfähigen Stoffes konstant zu bleiben. Ist der Komplex nicht isolierbar, so lassen sich häufig zwischen dem festen und gelösten Salz Zwischenkomplexe annehmen, denen dann Zwischenfarben entsprechen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1216—27. 9/5. [26/3.].) JOST.

8. Gabriel, Wandlungen der Aminoketone. Nach einer vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2649; C. 1907. II. 330) aufgefundenen Methode erhält man Salze der Aminoketone, CoH5 · CO · (CH2)x · NH2, durch Einw. von Benzol + AlCl, auf die Chloride von Phthalaminofettsäuren, Cl·CO·(CH₂)_x·N: (CO)₂C₆H₄, u. Verseifen der Prodd. mit HCl (vgl. auch Vf., S. 728); die Feststellung, daß aus der Phthalylverb. des y-Aminobutyrophenons (GABRIEL, COLMAN, S. 1163) bei der Hydrolyse statt des erwarteten Aminoketons das Chlorhydrat des um 1 Mol. H.O ärmeren 2-Phenylpyrrolins (I.) erhalten wurde, gab Veranlassung, die Beständigkeit der freien α-, βund y-Aminoketone miteinander zu vergleichen. Hierbei zeigte es sich, daß aus den Anhydroprodd. der y-Aminoketone letztere durch Behandeln mit Alkalien nicht zurückgewonnen werden können, womit die anscheinend allgemeine Unbeständigkeit dieser Art von Aminoketonen auch in alkal. Fl. übereinstimmt, denn nach Hielscher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 277; C, 98. I. 713) geht auch das bei der Einw. von NH, auf Methyl-y-brompropylketon sich primär bildende Methyl-yaminopropylketon, CH3 · CO · CH3 · CH4 · CH4 · NH2, unter den Bedingungen der Rk. sofort in ein Pyrrolinderivat (II.) über. — β -Aminoketone sind dagegen in freier Form bekannt, z. B. das unzers. destillierende Diacetonamin, CH3 · CO · CH4 · C(CH3)2 · NH4, u. das beim Kochen mit Alkalien unter Abspaltung von NH₃ zerfallende β-Aminopropiophenon (S. 728). - Die α-Aminoketone fallen, wenn man sie aus ihren Salzen durch Alkalien in Freiheit setzt, mehr oder minder leicht der Oxydation u. Kondensation zu disubstituierten Pyrazinen (z. B. III.) anheim, doch war noch

zweifelhaft, ob sie in der alkal. Fl. überhaupt als solche, wenn auch nur kurze Zeit, existenzfähig sind. Genauer untersucht sind in dieser Richtung bisher nur das Aminoaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, und das α -Aminoacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Ersteres liefert bei der Behandlung mit überschüssigem Kali nach GABRIEL

u. COLMAN (Ber. Dtch. Chem. Ges. 35. 3807; C. 1902. II. 1407) eine Base Ca H14 N2; von dieser hat Vf. inzwischen festgestellt, daß sie nicht die Vorstufe zu dem aus Aminoaceton durch direkte Oxydation erhältlichen Dimethylpyrazin sein dürfte. da sie mittels FEHLINGscher Lsg. zu letzterem nicht oxydierbar ist. - Die Angaben von E. BRAUN und V. MEYER (Ber. Disch. Chem. Ges. 21, 1269) über das Verhalten des a-Aminoacetophenons gegen Alkalien berichtigt und ergänzt Vf. in folgender Weise: Gibt man zur wss. Lsg. des Chlorhydrats dieser Base 1 Mol. verd. (norm.) NaOH hinzu, so fällt allmählich ein rötlicher, in HCl II. Nd. aus, von dem es fraglich ist, ob er die freie Base enthält; beim Trocknen entsteht aus ihm das Diphenyldihydropyrazin, C18H14N2; da sich diese Verb. leicht zu Diphenylpyrazin, C. H., N., oxydiert, so ist es nicht gleichgültig, ob man bei der Einw. des Alkalis den Luftsauerstoff zuläßt oder ausschließt. Beim Kochen der rotgelben, salzsauren Lsg. der Dihydrobase IV. bildet sich durch Wasseraufnahme unter Entfärbung der Fl. das α-Aminoacetophenon zurück. Wendet man bei der Zerlegung des Chlorbydrats dieser Base die berechnete Menge oder auch überschüssiges NH, an, so resultiert wiederum das Dihydropyrazin; ebenso wirken kohlensaure Alkalien. — Analog gibt w-Bromacetophenon mit NH, bei Ausschluß der Luft im wesentlichen Diphenyldihydropyrazin; primäres Prod. dürfte hierbei das α-Aminoacetophenon sein, denn gleichzeitig ließen sich kleinere Mengen der zugehörigen sekundären Base, des sehr reaktionsfähigen Diphenacylamins, NH(CH, CO·C, H,), isolieren. -Konz. Alkalilauge wandelt salzsaures Aminoacetophenon in eine O-haltige Base um, die jedoch, entgegen den Angaben von BRAUN und MEYER, weder die Formel C18 H14 ON, noch den F. 118° besitzt, sondern die Zus. C16 H16 ON, und den F. 130 bis 131° hat. Durch Wasseraufnahme läßt sie sich nicht zu Aminoacetophenon aufspalten; durch Entziehung von H₂O geht sie in eine mit dem Diphenyldihydropyrazin isomere Base $C_{16}H_{14}N_{2}$ über, die man nicht zu Diphenylpyrazin (III.) oxydieren kann.

Zur Darst. des α-Aminoacetophenons kann man die weiter unten beschriebene Umsetzung von a-Bromacetophenon mit Ammoniak benutzen; handelt es sich um die Gewinnung des reinen Chlorhydrats, so kocht man die Bromverb. 3 Stdn. mit Phthalimidkalium in A. u. spaltet dann das entstandene Phenacylphthalimid. C. H. CO·CH₂·N: (CO)₂: C₆H₄ (Ausbeute 54% der Theorie), durch 11/2-stdg. Kochen mit 20% ig. HCl; die Ausbeute an salzsaurem Salz beträgt hierbei 62% der Theorie, bezogen auf die Phthalylverb., bezw. 24%, bezogen auf Acetophenon. Für Verss., bei welchen das Zinndoppelsalz der Base direkt Verwendung finden kann, ist es bequemer, Isonitrosoacetophenon nach RUPE zu reduzieren; Ausbeute 40% der Theorie, bezogen auf CH3. CO. CoH5. - I. Verhalten des &-Aminoacetophenons in wss. Lsg. Zerlegt man das in ausgekochtem W. gel. Chlorhydrat in einer H-Atmosphäre mit der berechneten Menge n. NaOH, Soda oder Ammoniak, so färbt sich die Fl. rötlich u. setzt allmählich einen bräunlichgelben Nd. ab, der sich bei raschem Umlösen aus A. in gelbe bis orangegelbe Blätter, resp. rhombische Tafeln verwandelt, die bei 166-167° zu einer blutroten Fl. schm. Das so erhaltene 2,5-Dihydro-3,6-diphenylpyrazin (IV.) ist in h. Bzl. ll., gibt mit Eg. eine feuerrote u. mit viel verd. HCl eine gelbe Lsg.; 10% ig. HCl verwandelt es in braunrotes Harz; beim Kochen der salzsauren Lsg. entsteht, neben etwas Diphenylpyrazin, salzsaures α-Aminoacetophenon. In festem Zustande ist die Dihydroverb, bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, wird aber bei 100°, sowie in sd. A. vom Luftsauerstoff rasch zu 3,6-Diphenylpyrazin (III.) oxydiert; fast momentan u. quantitativ verläuft diese Oxydation, wenn man zu der Eg.-Lsg. Brom, HNOs oder Alkalinitrit hinzugibt. Blätter; F. 194°; viel schwerer l. als die hydrierte Base. - Als die Zerlegung des α-Aminoacetophenonchlorhydrats durch Alkali in der Barometerleere vorgenommen u. der gelbliche Krystallbrei dann ebenfalls im Vakuum mit HCl erwärmt wurde,

bildete sich das weiter unten beschriebene, wl. Chlorhydrat des Bisanhydrophenacyl-

amins; Diphenylpyrazin war überhaupt nicht entstanden.

II. Verhalten des α-Aminoacetophenons gegen Alkali. Überschüssiges NH, lieferte als Hauptprod. Dihydrodiphenylpyrazin, überschüssige KOH dagegen eine O-haltige Base, die wahrscheinlich ein *Diaminodypnon* (V.) ist, vom Vf. jedoch vorläufig als "Anhydrobisphenacylamin" bezeichnet wird, da die isomere Formel VI.

zwar wegen der Nichtbildung von α-Aminoacetophenon beim Erhitzen mit HCl u. der Unmöglichkeit, die Verb. durch H.O-Abspaltung in Dihydrodiphenylpyrazin überzuführen, sehr unwahrscheinlich, immerhin aber nicht völlig ausgeschlossen ist. Am bequemsten gewinnt man die Verb. durch Schütteln einer Lsg. des Zinndoppelsalzes vom Aminoacetophenon mit w. KOH. Sechsseitige Blätter und Tafeln aus Bzl.; schm., rasch erhitzt, bei 130-133° unter Schäumen, erstarrt dann wieder, um von neuem erst gegen 177-179° fl. zu werden; zll. in h. Bzl., A., Essigester; ll. in verd. k. SS.; reduziert Fehlingsche Lsg. stark. — Nitrat, C16H16ON2·HNO3. Mkr. Prismen; F. 112—113° unter Zers. — Beim Verrühren mit Benzaldehyd entsteht nur eine Monobenzalverb., C₂₃H₂₀ON₂; Stäbchen aus A.; F. 163—164°; färbt sich schon bei 100° allmählich grün. — Wird die Base C16H16ON2 für sich oder besser in saurer Lsg. erwärmt, so verliert sie 1 Mol. H.O u. geht in das "Bisanhydrobisphenacylamin", C18H14N2, über, welches wahrscheinlich ein 3,5-Diphenyl-4-aminopyrrol (VII. oder VIII.) ist. Schuppen, resp. 6-seitige flache Tafeln oder Rhomben aus 10 Tln. sd. Essigester oder 15 Tln. A.; F. 178-179°. - Chlorhydrat. Flache, selbst in verd. HCl wl. Nadeln; gibt leicht HCl ab. - Nitrat. Flache Nadeln, die bei 182-183° aufschäumen; ist im Gegensatz zum Nitrat der Base C18H18ON2 in A. l. und bildet sich aus dem um H₂O reicheren Salz beim Stehen mit A. -C16H14N2.HJ. Schief abgeschnittene Nadeln aus wenig A., sintert oberhalb 2000 u. schm. gegen 220° unter Rotgelbfärbung; swl. in verd. HJ. — (C₁₆H₁₄N₉)₂H₂PtCl₆. Orangerote, flache Nadeln; färbt sich gegen 200° dunkler, schm. aber bei 230° noch nicht. — Benzoylbisanhydrobisphenacylamin, C23H18ON2, durch 1/2-stdg. Schütteln einer Bzl.-Lsg. der Base mit 17% ig. KOH + Benzoylchlorid dargestellt; Nadelballen, bezw. Prismen; F. 218-219°; krystallisiert aus lauwarmem Nitrobenzol in citronengelben Tafeln, mit 1 Mol. C. H. NO, die sich bei 100° unter Abgabe des Krystallnitrobenzols entfürben. — Durch 2-stdg. Kochen mit HJ + rotem P geht die Base C18 H14 Na in eine Verb. C18 H14 ONJ über, die vermutlich das Jodhydrat eines Diphenyloxypyrrolins (IX. oder X.) ist; zu Gruppen vereinigte Nadeln oder Blätter

aus A., die sich bei 100° schwach, bei 160° stärker grünlich färben und bei 175° zu einer smaragdgrünen Fl. schm. — o-Oxybenzalbisanhydrobisphenacylamin, C₁₆H₁₉N₁: CH·C₆H₄·OH, durch kurzes Erwärmen der Base mit Salicylaldehyd u. Vermischen der dunkelgrünen Fl. mit etwas A. erhalten; gelbgrüne Prismen aus A., die bei 140° sintern und bei 143° zu einer dunkelrotbraunen, undurchsichtigen M. schm., die erst bei 152° klar wird. — Die analoge Benzalverb., C₁₃H₁₈N₂, krystallisiert aus wenig Holzgeist in gelben, schief abgeschnittenen Prismen, die bei 140° sintern und bei 144-145° unter Braungelbfärbung schm.; ll. in Bzl., Essigester, Chlf., schwerer in AA., swl. in Lg. — Die Verb. verwandelt sich, besonders leicht bei Ggw. von Benzaldehyd, durch Oxydation in eine grüne Farbbase C₄₆H₈₄N₄; ver-

mutlich verliert hierbei die Methingruppe des Pyrrolrings zweier Mol. C₂₈H₁₈N₂ je 1 Atom H, so daß sich die Oxydation in ähnlicher Weise vollzieht, wie die B. des Bisphenylmethylpyrazolons aus dem Phenylmethylpyrazolon. Flache Nadeln aus Nitrobenzol, u. Mk. rötlichbraun mit dunkelbraunem, metallischem Reflex; färbt sich von 300° ab blauviolett und schm. bei 310°; unl. in A.; Lsgg. in Nitrobenzol und HCl indigblau, in w. Eg. tief malachitgrün, beim Verdünnen mit W. indigblau; auf Zusatz von Alkali entsteht eine braune, bronzefarbene Fällung.

III. Ammoniak u. α-Bromacetophenon. Läßt man eine Lsg. der Bromverb. in 4-fach normalem Ammoniak 2 Tage stehen, so setzt die rote Fl. eine Nadelkruste ab, die in der Hauptsache aus Dihydrodiphenylpyrazin besteht, aber auch Diphenacylamin und Spuren von Diphenylpyrazin enthält. Zur Trennung wird das gepulverte Gemisch in sd. 20% ig. HCl eingetragen; dabei wird die Hydrobase zu α-Aminoacetophenon aufgespalten, während das sekundäre Amin sich in sein wl. Chlorhydrat verwandelt; von dem gleichfalls unl. Diphenylpyrazin läßt letzteres sich durch Auskochen mit W. u. Fällen aus dem Filtrat mittels konz. HCl trennen. — Will man die Rk. zu einer Darstellungsmethode für das a-Aminoacetophenon ausgestalten, so gießt man alkoh.-ammoniakal. Bromacetophenonlsg., nachdem sie über Nacht gestanden hat, samt den darin suspendierten, roten Krystallen in W. ein u. kocht das sich ausscheidende braunrote Harz mit 20% ig. HCl, bis die Fl. farblos geworden ist. Ausbeute 33% der Theorie, bezogen auf Bromacetophenon; Nebenprod. ist eine kleinere Menge Diphenacylamin, (CeHz. CO. CHz) NH. Diese Base läßt sich aus A., Bzl. oder Essigester in oblongen Tafeln erhalten, verharzt hierbei aber großenteils; sie sintert bei 60° u. schm. bei 74-75° zu einer trüben, rotgelben Fl., die erst gegen 80° klar wird; ll.; Lsg. in konz. H2SO4 bräunlich, beim Erwärmen schiefergrau, dann indigblau, schließlich violettblau, auf Zusatz von W. violett kaffeebraun, dann hellbraun, zuletzt Abscheidung brauner Flocken. Aus der Lsg. in CS, scheidet sich eine S-haltige Verb. ab. - In etwas reichlicherer Menge gewingt man das Diphenacylamin durch Einw. von α-Bromacetophenon auf α-Aminoacetophenon bei Ggw. von Alkali. — Chlorhydrat, C16H16O2NCl. Silberglänzende Blätter, die sich oberhalb 200° röten und bei 235° mit blutroter Farbe uuter Aufschäumen schm. — Pt-Salz, (C16H15O2N)2H2PtCl6. Bräunliche, rhombische Blätter oder gezahnte Nadeln; F. 187-1880 unter Zers. - Au-Salz, C18H15O2N. HAuCl. Flache, zugespitzte Nadeln und Schuppen; F. 168-1690 unter Schäumen. Stäbehen, F. 170-171° unter Botbraunfärbung und Schäumen. -Nitrosodiphenacylamin, (C.H. CO·CH.), N·NO. Tafeln oder Blättchen aus A., die bei 90° zu einer gelblichen Fl. schm.

IV. Verhalten des α-Aminopropiophenons. Die Erwartung des Vfs., daß die Base durch Kondensation zweier Moleküle eine Dihydrobase XI. liefern würde, welche leicht zum 2,5-Dimethyl-3,6-diphenylpyrazin (XII.) oxydierbar sein mußte:

$$\begin{array}{c} \text{XI.} & \text{XII.} \\ \text{N} & \text{Ce}_{\theta}\text{H}_{s}\cdot\text{CO} + \text{CH}\cdot\text{CH}_{s} \\ \text{CH}_{s}\cdot\text{CH} + \text{CO}\cdot\text{Ce}_{\theta}\text{H}_{s} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Ce}_{\theta}\text{H}_{s}\cdot\text{C} & \text{CH}\cdot\text{CH}_{s} \\ \text{CH}_{s}\cdot\text{CH} & \text{C}\cdot\text{Ce}_{\theta}\text{H}_{s} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{XII.} \\ \text{N} \\ \text{CH}_{s}\cdot\text{C} & \text{C}\cdot\text{CH}_{s} \\ \text{CH}_{s}\cdot\text{C} & \text{C}\cdot\text{Ce}_{\theta}\text{H}_{s} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{XII.} \\ \text{N} \\ \text{CH}_{s}\cdot\text{C} & \text{C}\cdot\text{CH}_{s} \\ \text{CH}_{s}\cdot\text{C} & \text{C}\cdot\text{Ce}_{\theta}\text{H}_{s} \end{array}$$

ging ebenso in Erfüllung, wie die Voraussicht, daß in diesem Fall mangels einer freien Methylengruppe keine zu einem Analogon des Diaminodypnons führende Anhydrisierung eintreten würde; ferner wurde festgestellt, daß die hydrolytische Aufspaltung des Dihydropyrazins nur zum kleinen Teil das ursprüngliche Aminoketon u. hauptsächlich das damit isomere α-Phenyl-α-aminoaceton, C₆H₅·CH(NH₂)·

CO.CH, lieferte. Das Verhalten des Chlorbydrats der letzteren Base gegen NH. und KOH ist bereits von CHR. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22, 3253), sowie BEHR-BREGOWSKI (Ber. Disch. Chem. Ges. 30. 1524; C. 97. II. 205) untersucht worden; ihre Angaben bedürfen aber der Berichtigung. Die Verb. C18H18ON, welche letzterer erwähnt, war im wesentlichen Dimethyldiphenylpyrazin. - Bringt man eine wss. Lsg. von salzsaurem \(\beta \)-Aminopropiophenon unter Luftabschluß mit der berechneten Menge n. KOH oder überschüssigem, wss. NH2 zusammen, so fällt eine Ölemulsion aus, die offenbar die freie Aminobase darstellt, aber rasch krystallinisch zum 2,5-Dihydro-2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrazin (XI.) erstarrt. Citronengelbe, kurze Prismem, die bei etwa 94° sintern u. bei 99-100° zu einer gelbbraunen Fl. schm.; beim Übergießen mit verd. HCl entsteht das Chlorbydrat, C18H18N2. HCl, als ziegelrote, krystallinische M., die bei raschem Umlösen aus A. + Ä. in zinnoberrote, u. Mk. braungelbe, gestreckte, 6-seitige Platten übergeht; schm. bei 167-168° zu einer tiefroten Fl. — Oxalat, CisHisNa · CaHaOa. Zinnoberrote, u. Mk. orangegelbe, flache Nadeln; F. 182º unter Gasentw. — Die Base oxydiert sich partiell schon beim Aufbewahren, sowie beim Erwärmen mit A., momentan u. vollständig beim Zugeben von FeCla, Bromwasser, Salpeter- oder salpetriger S. zu den sauren Lsgg. zum 2,5-Dimethyl-3,6-diphenylpyrazin (XII.); letzteres erkennt man leicht daran, daß es aus der gelben Lsg. in konz. HCl durch W. unter Entfärbung der Fl. gefällt wird. — Bei 15 Min. langem Erwärmen einer Lsg. der Dihydrobase in 20% ig. HCl unter Einleiten von CO, verschwindet die rote Farbe der Fl., u. beim Eindampfen im Vakuum bei 50° hinterbleibt dann das Chlorhydrat des α-Phenylα-aminoacetons, C₂H₁₁ON·HCl, in Säulen vom F. ca. 200°, während die Mutterlaugen kleine Mengen des isomeren, salzsauren a-Aminopropiophenons enthalten. Das Chlorhydrat ersterer Base erhielt Vf. auch nach den Angaben von Kolb (LIERIGS Ann. 191. 264) durch Reduktion des Isonitrosomethylbenzylketons, C. H. C(: N.OH).CO.CH3, mit SnCl3 + HCl in A. - Zinndoppelsalz, C9H11ON.HCl. SnCl₂ + H₂O. Quadratische, resp. oblonge Täfelchen; F. 166-167°. - Pt-Salz, (C₂H₁₁ON), H₂PtCl₈. Bräunlichgelbe Prismen aus A. + Å.; F. 192°; sll. in W., A. - Pikrat. Nädelchen; F. 180-181° unter Schäumen.

VI. α-Phenyl-α-aminoaceton. Wird die Lsg. des Chlorhydrats der Base mit NaOH erwärmt, so macht sich Geruch nach Benzaldehyd u. NH₈ bemerkbar; gleichzeitig entsteht bei 125—126° schm. 2,5-Dimethyl-3,6-diphenylpyrazin; arbeitet man jedoch in der Kälte mit den berechneten Mengen KOH oder NH₈ u. bält die Luft fern, so kann man das Zwischenprod. der Rk., das 3,6-Dihydro-2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrazin (XIII.) isolieren; die gegen Oxydationsmittel äußerst empfind-

X.
$$C_6H_6 \cdot CH - CH_2$$
 XIII. $C_6H_6 \cdot CH - N = C \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot CH - CH_4 \cdot CH_5 \cdot$

liche Substanz läßt sich aus lauwarmem A. unter Durchleiten von CO_2 auch bei raschem Arbeiten nur unter starken Verlusten in kurzen Nädelchen erhalten, die bei 90—95° erweichen, gegen 105° zu einer trüben u. bei etwa 120° zu einer klaren Fl. schm.; in einer evakuierten Capillare sintert die Base gegen 95° u. schm. erst um 140°. — Chlorbydrat, $C_{18}H_{18}N_1\cdot HCl$. Citronengelbe, rhombische Täfelchen, die bei etwa 130° ziegelrot werden, dann sintern und bei 147° zu einer granatroten Fl. schm.; bei der Hydrolyse mittels 20°/oig. HCl erhält man salzsaures α -Amino- α -phenylaceton zurück. Die Oxydation führt, wie bei der isomeren Base XI. zum 2,5-Dimethyl-3,6-diphenylpyrazin (XII.). — Das von Kolb bei der Einwirkung von NH₈ auf rohes Phenylbromaceton, sowie durch Behandeln des salzsauren Imino-imins, $C_0H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_8$, resp. $C_0H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C(:NH)\cdot CH_8$, mit NaOH erhaltene "Dihydrodimethyldiphenylpyrazin" dürfte seinen Eigenschaften nach nicht

ganz reines Dimethyldiphenylpyrazin gewesen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1127—56. 9/5. [24/2.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Julius Schmidt u. Hermann Stützel, Über 9-Aminofluoren. Während nach Wegerhoff (Liebigs Ann. 252. 37; C. 89. II. 138) das 9-Aminofluoren eine bei $50-60^{\circ}$ schm. Verb. ist, hat Kerp (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 231; C. 96. I. 598) sie in Nadeln vom F. 161° erhalten. Letztere Angabe ist für die richtige angesehen worden (vgl. Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. Spl. II. 350). Die Vff. haben feststellen können, daß die Angaben Wegerhoffs bis zu einem gewissen Grade zutreffen. Sie erhielten bei der Reduktion des Fluorenonoxims zwei Verbb. von der Zus. des 9-Aminofluorens, die α -Verb. vom F. $53-55^{\circ}$ (I.) u. die β -Verb. vom F. ca. 123° (II.), die, analog den beiden Acetylderivaten des 9-Oxyfluorens von

SCHMIDT u. MEZGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3895; C. 1907. I. 166), als stereoisomer aufzufassen sind. Die erstere stabile Verb. entsteht in überwiegender, die

letztere labile in untergeordneter Menge. Die β -Verb. kann leicht in die α -Verb. umgelagert werden. Die Isomerieerscheinung scheint sich nur auf die freie Aminoverb. zu beschränken. Denn es wurden identische Derivate erhalten, gleichgültig, ob die α - oder die β -Verb. als Ausgangsmaterial diente. Nur bei der Einw. von Phenylisocyanat ließen sich Verschiedenheiten beobachten. Ferner scheinen die Thioharnstoffe in zwei verschiedenen Isomeren aufzutreten.

Zur Darst. der Aminofluorene reduziert man das Fluorenonoxim mit Zinkstaub in einem sd. Gemisch von 20 Tln. Eg. und 1 Tl. W., fällt die Basen aus dem Reaktionsgemisch mit NaOH in freier Form oder mit konz. HCl als salzsaure Salze. Aus diesen wird das Basengemisch durch starkes NH₈ in Freiheit gesetzt. Die Verwendung von NaOH an Stelle von NH₈ erweist sich als nicht geeignet, da einerseits die Basen in sehr feiner Verteilung abgeschieden werden und sich nur schwer filtrieren lassen, andererseits in dem erhaltenen Gemisch die α -Verb., vermutlich infolge der geringen Stabilität der β -Verb. gegen NaOH, vorherrscht. Zur Trennung des Basengemisches in die beiden Isomeren kocht man dieses mit dem zehnfachen Gewicht Lg. (Kp. 50—70°); aus der filtrierten Lsg. scheidet sich zunächst die α -Verb. ab und aus den Mutterlaugen der letzteren nach dem Einengen die β -Verb.

α-9-Aminofluoren (I.). Nadeln aus Lg., F. 53—55°; sll. in Methylalkohol, A., Chlf., swl. in Ä. und Bzl., unl. in k. W.; färbt sich bei längerem Erhitzen auf seinen F. grün. Die gleiche Färbung nehmen auch häufig die Lsgg. in der Hitze an. — β-9-Aminofluoren (II.). Nadeln aus Lg., F. ca. 123°; zeigt ähnliche Löslichkeitserscheinungen wie die α-Verb.; lagert sich bei längerem Erhitzen mit Lösungsmitteln in die α-Verb. um. — C₁₈H₁₁N·HCl. In W. wl. Nadeln (aus W.). — C₁₈H₁₁N·HNO₃. Nadeln, F. 180° unter Zers. — Pikrat, C₁₈H₁₁N·C₆H₃N₃O₇. Gelbe Nadeln aus A., färbt sich beim Erhitzen von ca. 180° an braun, schm. bei ca. 240°. — Pikrolonat, C₁₈H₁₁N·C₁₀H₈O₅N₄. Orangegelbe Nadeln, färbt sich gegen 210° grün, schm. bei 265° unter Zers. — Acetylverb., C₁₃H₉·NH·CO·CH₈. Nadeln, F. 260—261°. — Benzoylverb., C₁₃H₉·NH·CO·C₆H₆. Nadeln aus A., F. 260—261°. — Benzol-9-aminofluoren, C₁₈H₉N: CH·C₆H₅, aus der Base und Benzaldehyd in sd. A. Gelbe Prismen aus A., F. 141°. — 9-Fluorylharnstoff, C₁₈H₉·NH·CO·NH₉ (vgl. dazu Kerp, l. c.), aus dem salzsauren Salz der Base u. Kaliumisocyanat in W. auf dem Wasserbade. Krystalle aus h. A., schm. nicht bis 300°.

Kocht man α- oder β-Aminofluoren in A. mit CS₂, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, die zwischen 220 und 230° schm.; durch Eindampfen der Mutterlauge dieser Krystalle wird der s. Di-9-fluorylthioharnstoff, CS(NH·C₁₈H₉)₂, erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 243° schm. Die Vff. vermuteten in dem Prod. vom F. 220—230° ein Isomeres des Harnstoffs vom F. 243°; doch ließ sich diese Vermutung nicht beweisen, da beim Umkrystallisieren der Fraktion vom F. 220—230° nur die Verb. vom F. 243° resultierte. — s. 9-Fluorylphenylhurnstoff, $C_{13}H_0 \cdot NH \cdot C_0 \cdot NH \cdot C_0 \cdot H_0$. $\alpha \cdot Verb.$; aus α -Aminofluoren in Ä. und Phenylisocyanat erhalten. Schm. bei ca. 310° unter Zers. — β -Verb.; aus β -Aminofluoren analog der α -Verb. gewonnen. Schm. bei 340° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 1243—52. 9/5, [7/4.] Stuttgart. Lab. für reine und pharmazeut. Chem. d. Techn. Hochschule.)

Julius Schmidt u. Karl Th. Widmann, Über eine neue Synthese von Isoxazolen. Die Vff. haben gefunden, daß bei der Einw. von roter, rauchender HNO_8 auf β -Diketone Isoxazole entstehen. Untersucht wurde die Einw. auf den β -Diacetbernsteinsäureester. Die hierbei erhaltene Verb. $C_{10}H_{18}O_8N$ erwies sich als der α -Methylisoxazol- β , γ -dicarbonsäureäthylester (I.). Die B. dieses Esters erklären die Vff. in der Weise, daß aus dem Diacetbernsteinsäureester, event. nach vorangegangener Enolisierung das hypothetische Zwischenprodukt $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C[:C(OH) \cdot CH_3] \cdot C(:NOH) \cdot CO_2 \cdot C_3H_6$ entsteht, das dann durch Wasserabspaltung in das Isoxazolderivat übergeht. — Aus dem Isoxazolsäureester ließ sich die entsprechende S. gewinnen. Diese gibt bei der Dest, ohne bestimmte Vorsichtsmaßregeln Zersetzungsprodd. unter gleichzeitigem Auftreten des Geruches der Cyanketone. Nach vielen Verss. gelang es den Vff., die CO_2 -Abspaltung so zu leiten, daß Polymerisation und tiefgehende Spaltung vermieden wurde; es entstand eine

Chem. Ges. 25.1787; C. 92. II. 208) erwähnten α-Methylisoxazol sich nicht hat feststellen lassen. — Trägt man Diacetbernsteinsäureester in rote, rauchende HNO₈ (D. 1,525) ein und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht über 5° steigt, so erhält man den α-Methylisoxazol-β, γ-dicarbonsäureäthylester (I.); tafelförmige Krystalle aus A., F. 56-57°, ll. in Methylalkohol, A., Bzl., Chlf., Eg., Äthylenbromid, Ä.; er besitzt weder basische Eigenschaften, noch zeigt er Ketoncharakter. — Beim Schütteln des Esters mit n. Natronlauge entsteht neben geringen Mengen eines bei ca. 96° schm. Prod. die α-Methylisoxazol-β,γ-dicarbonsäure, C₆H₅O₅N; Nadeln aus h. W., F. 183° unter Gasentw., sll. in W., Methylalkohol, A., Ä., wl. in Bzl. und Lg. — Ag-Salz. Lichtempfindliches Krystallpulver, zers. sich bei raschem Erhitzen explosionsartig. — Cu-Salz. Grünes Pulver, ll. in NH₃ und Mineralsäuren. — Das α-Methylisoxazol (II.) erhält man aus der sorgfältig gereinigten und getrockneten Säure durch rasches Erhitzen auf 185° unter 15 mm Druck; es ist ein fast farbloses Öl von eigentümlichem Geruch; Kp₃₀. 103—105°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1252—60. 9/5. [7/4.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem. d. Techn. Hochsch.) SCHMIDT.

Hartwig Franzen u. R. Scheuermann, Zur Kenntnis der N-amidierten heterocyclischen Verbindungen. 2. Abhandlung. Über das μ -p-Isopropylphenyl-n-amino-2,3-naphthoglyoxalin. (1. Abhandlung: Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 545; C. 1906. II. 883.) Die früher an dem Beispiel des μ -Phenyl-n-amino-2,3-naphthoglyoxalins gewonnenen Resultate, daß nämlich die N-amidierten heterocyclischen Verbb. zum Teil von denen der gewöhnlichen sekundären asymm. Hydrazine ganz abweichende Eigenschaften besitzen, werden durch vorliegende Arbeit bei dem sich ganz analog verhaltenden μ -p-Isopropylphenyl-n-amino-2,3-naphthoglyoxalin in allen Teilen bestätigt. Durch die Annahme von sechs potentiellen Valenzen im Glyoxalinkern konnte

das Ausbleiben verschiedener für gewöhnliche sekundäre asymm. Hydrazine charakteristischer Rkk. erklärt werden; das Ausbleiben der Tetrazonbildung mittels HgO erklärt Vf. durch die sauren Eigenschaften des Benzimidazols oder Benzoglyoxalins, wodurch das μ-Phenyl-n-amino-2,3-naphthoglyoxalin den α-Acidylhydrazinen, die jene Rk. auch nicht geben, vergleichbar ist. — Am Schluß seiner Einleitung gibt Vf. eine Zusammenstellung der bis jetzt dargestellten N-amidierten heterocyclischen Verbb.

Experimenteller Teil. Di-p-isopropylbenzal- μ -p-isopropylphenyl-n-diamino-2,3-naphthodihydroglyoxalin, C₄₀H₄₂N₄ (I.). B. durch Kondensation von 2,3-Naphthylendihydrazin mit etwas mebr als 3 Mol. p-Isopropylbenzaldehyd in sd. A. Zunächst scheidet sich dabei das Dihydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins als feiner Nd., hellgelbe Nadeln, aus, das aber bald unter Anlagerung eines weiteren Mol. p-Isopropylbenzaldehyds in das schmutziggelbe, oben erwähnte Prod. übergeht. Mit A. mehrmals ausgekocht, aus Xylol umkrystallisiert, gelbe Nadeln, F. 220°; relativ ll. in sd. Bzl., Toluol, Xylol, wl. in Lg., Essigäther und A., 1 g l. in ca. 120 ccm sd. Amylalkohol, unl. in W., in konz. H₂SO₄ l. mit roter Farbe.

μ-p-Isopropylphenyl-n-amino-2,3-naphthoglyoxalin, C₂₀H₁₉N₅ (II.). B. des salzsauren Salzes C₂₀H₁₉N₅ ·HCl durch Hydrolyse und Abspaltung von Ammoniak und

$$I. \qquad \begin{matrix} N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \\ CH \cdot C_8H_4 \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad II. \qquad \begin{matrix} N \\ C \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad IV. \qquad \begin{matrix} N \\ C \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ C \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ C \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ C \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ C \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot C_8H_7 \end{matrix} \qquad VI. \qquad \begin{matrix} N \\ N \cdot N : CH \cdot$$

Cuminaldehyd aus der vorher beschriebenen Verb. durch Kochen mit Eg. + wenig konz. HCl, dann mit 10% ig. HCl. Ausbeute aus 10 g 5,8 g Rohsalz. Aus A. gelblichweiße Nadeln, F. 249° (Zers.). 1 g l. in ca. 30 ccm sd. A., wl. in Aceton, Bzl., Toluol, Xylol, Lg., Ä., W. und Essigsäure; aus letzterer krystallisiert es in farblosen, glänzenden Blättchen. Die durch Behandlung der Lsg. des Salzes in wenig sd. A. mit verd. Ammoniakflüssigkeit erhaltene freie Base C20H10N2 scheidet sich als fast weißer, voluminöser Nd. ab; aus A. schmutzigweiße Blättchen, F. 565° unter vorherigem Sintern. 1 g l. in ca. 180 ccm sd. A., leichter l. in Aceton, Chlf., Toluol und Xylol, wl. in Bzl., Lg., A., unl. in W. - (C20H19N8)2·H2SO4, aus A. schwachgelbe, glänzende Nadeln, die bei 135° sintern, dann langsam zu einer gelben bis gelbbraunen, breiartigen M. zusammenschmelzen, die beim weiteren Erhitzen auf 295° nicht klar wird; 1 g l. in ca. 125 ccm sd. A., wl. in W. — C₂₀H₁₉N₃·HNO₃, aus A. gelblichweiße, feine Nadeln, F. 161° unter Gasentw.; 1 g l. in ca. 90 ccm sd. A. — Pikrat C₂₀H₁₈N₈·C₈H₈O₇N₈, aus A. grünlichgelbe Nädelchen, F. 223°; ll. in A. und Aceton, wl. in W., Chlf., A., Bzl. u. Lg. — (C20H19N8)2H2PtCl6, aus der h. konz. alkoh. Lsg. des salzsauren Salzes + PtCl4-Lsg. lehmgelbe, mkr. feine Kryställchen, die sich bei 240° unter Schwärzung zers., swl. in den üblichen organischen Solvenzien. - Monoacetylverbindung, C23H21ON3, aus A. feine, farblose, verfilzte Nadeln, F. 248°, wl. in A. und Lg., leichter in A., Aceton und Chlf. - Pikrat der Monoacetylverb. C₂₂H₂₁ON₃·C₆H₃O₇N₃, kleine schwefelgelbe Nadeln, F. 270°; 1 g l. in ca. 10 ccm sd. A. - Phenylthiosemicarbazid, Car Hat NaS, B. durch Erhitzen der freien

Base mit Phenylsenföl und A., zum Teil Prismen, zum Teil derbe quadratische Tafeln, F. 70°. — Jodäthylat, C₂, H₁₀N₃·C₂H₂J, aus A. gelbe Prismen, F. 199°. — Mit Kaliumcyanat, Aceton, Isovaleraldehyd, HgO, NaNO, reagierte die Verb. nicht.

Benzal-μ-p-Isopropylphenyl-n-amino-2, 3-naphthoglyoxalin, C₁, H₂₂N₃ (III.). B. durch 13-stdg. Kochen der freien Base mit Benzaldehyd in A. Gelbe Prismen, F. 151°; 1 g l. in ca. 25 ccm sd. A. relativ II. in Chlf., Bzl., Toluol, wl. in Aceton, Ä., Lg. — C₂₇H₂₂N₂·HCl, aus A. gelblichweiße Nadeln, F. 244° unter Braunfärbung. 1 g l. in ca. 10 ccm sd. A. — (C₂₇H₂₈N₂)₂·H₂SO₄, aus A. gelbliche, aus feinen Nadeln bestehende Krystallaggregate, schm. bei 150° zu einer breiartigen M. zusammen, die beim Erhitzen auf 295° nicht klar wird. 1 g l. in ca. 5 ccm sd. A. — C₂₇H₂₃N₃. HNO, aus A. gelblichweiße Nadeln, F. 160° unter Gasentw., 1 g l. iu ca. 5 ccm sd. A. — Pikrat C₄₇H₁₈N₈·C₆H₈O₇N₈, aus A. gelbe, glänzende Nadeln, F. 228°. — (C₂₇H₁₈N₈)₂H₂PtCl_a, aus A. gelbroter Nd., zers. sich bei 243° unter Braunfärbung u. Gasentw., läßt sich nicht umkrystallisieren. — Jodäthylat, C27 H23 N2 · C2 H5J, aus Aceton rötlichgelbe, feine Krystalle, F. 179° unter vorheriger Zers., 1 g l. in ca. 5 ccm sd. A. — o-Oxybenzal-μ-p-isopropylphenyl-n-amino-2,3-naphthoglyoxalin, C37 H28 N3O (IV.), B. durch 18-stdg. Erhitzen von µ-p-Isopropylphenyl-n-amino-2,3 naphthoglyoxalin mit Salicylsäure in A.; aus A. gelblichweiße, verfilzte Nadeln, F. 223°; 1 g l. in ca. 250 ccm sd. A. — p-Isopropylbenzal-μ-p-isopropylphenyln-amino-2,3-naphthoglyoxalin, CaoHaoNa (V.), B. analog der vorhergehenden Verb. durch mehrstdg. Erhitzen mit einem Überschuß von p-Isopropylbenzaldehyd in A. Gelblichweiße Nadeln, F. 260° unter vorherigem Sintern. 1 g l. in ca. 250 ccm siedendem A.

Durch mehrstdg. Kochen von salzsaurem \(\mu\)-p-Isopropylphenyl-n-amino-2,3-naphthoglyoxalin mit einem Überschuß von Amylnitrit in absol. A. resultiert das salzsaure μ-p-Isopropylphenyl-2, 3-naphthoglyoxalin, C20H18N2·HCl (VI). Dieses entsteht auch neben Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak durch Reduktion von Benzalμ-p-isopropylphenyl-n-amino-2,3-naphthoglyoxalin mit Zn-Staub und Eg. in sd. A. Das Salz bildet aus A. gelblichweiße Nadeln, F. 288° (Zers.); 1 g l. in 10 ccm sd. A. Die freie Base C,0 H18 N2 bildet aus A. weiße, feine Kryställchen, F. 247°; ll. in A., Aceton, A., Bzl., Toluol, Essigäther, Chlf., wl. in Lg. — CaoH18N2. HNO3, aus A. lange, gelblichweiße, seidenglänzende Nadeln, F. 1890 unter Gasentwicklung. -(C20H18N2)2H2SO4, aus A. weiße, feine Kryställchen, die bei 2950 noch nicht schm., 1 g l. in ca. 105 ccm sd. A. — Pikrat C20 H18 N2 · C6 H2O7 N2, aus A. gelbe, glänzende Nadeln, F. 267°; relativ II. in A. und Aceton, wl. in A., Chlf., Bzl., Toluol u. Lg. — (C20H18N2) .· H2PtCl6, gelbroter Nd., swl. in sd. A., läßt sich aus dieser Lsg. nicht unzers. wiedergewinnen, ist bei 2920 noch nicht geschmolzen. (Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg [2] 9. 44-73. Sep. vom Vf.; Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 193-225. 29/2. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Physiologische Chemie.

Ross A. Gortner, Eine vermutlich neue Verbindung aus Weizenöl. Bei einer Unters. gebleichter Mehle (ALWAY und GORTNER, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1503; C. 1907. II. 2083) hat Vf. durch Extraktion von ungebleichtem Mehl mit Ä. ca. 100 ccm Weizenöl erhalten. Aus diesem Öl schied sich nach kurzer Zeit eine beträchtliche Menge kleiner, weißer Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus absol. A. bei 96,5° schmolzen. Sie enthalten N und lassen sich durch Kochen mit alkoh. KOH nicht verseifen. Vf. will versuchen, größere Mengen dieser Verb. zu erhalten und näher zu untersuchen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 617. April. [16/2.] Univ. of Toronto. Chem. Lab.)

J. Freundlich. Das Fett der Minusops Diave. Diese Ölfrucht von der Größe einer Kastanie von der Station Ossidinge in Kamerun gehört nach HUGO GLUCK zu den Sapotaceen. Die Eingeborenen sollen das Fett in frischem Zustande genießen, während die bisherigen Verss. der Europäer, die Samen zur Ölgewinnung zu benutzen, an der angeblichen Giftigkeit der Preßrückstände gescheitert sind. Das durchschnittliche Gewicht einer Frucht beträgt 10,1 g; sie besteht im Mittel aus 65% Samen und 35% Hülsen. Die in einer Mandelreibe zerriebenen Samen enthielten 4,54% W. u. 64,42% Fett, bezw. 67,48% (auf die getrocknete Substanz bezogen). Das hellbraune Fett zeigt weiche, schmalzartige Konsistenz u. süßlichen Geruch. Eine alkal-alkoh. Lsg. des Fettes erstarrt beim Erkalten mit oder ohne Zusatz von wss. NH₈ zu einer gallertartigen M. (unl. Kaliseifen hochmolekularer Fettsäuren, in der Wärme l.); beim Ansäuern des Filtrats mit HCl entsteht eine charakteristische, rosenrot-violette Färbung der sauren wss. Schicht. Konstanten des Fettes (Durchschnittszahlen): D15. 0,9167. E. etwa 28°; F.: bereits unter 20° erweicht das Fett zum Teil, bei etwa 32° ist es zum großen Teil klar, enthält aber noch trübe Stellen bis über 55° hinaus. Unverseifbares im Mittel 2,2°/o einer hellgelben, gelatinösen M. SZ. 13,8. VZ. 182,45. Fettsäureausbeute 94,08°/0, Glycerinrest, CaHa, 3,72. Mittleres Mol.-Gew. der Gesamtfettsäuren 289. Jodzahl 56,0. REICHERT-MEISSLsche Zahl 0,7. VZ. des acetylierten Fettes 195,28; AZ. nach LEWKOWITSCHS a) Destillationsverf. 15,68 und b) Filtrationsverf. 7,07. Bei der Methode a) scheint der Druck, mit dem der Dampf in den Destillationskolben einströmt, von Einfluß auf das Resultat zu sein. - Konstanten der hellbraungelben Fettsäuren: F. 51°. E. 46°. Mittlere Neutralisationszahl 190,52, Mol.-Gew. 294,5. Mittlere VZ. 197,15, Mol.-Gew. 284,6. Dieser Unterschied zwischen VZ. und Neutralisationszahl deutet auf die Ggw. von Lactonen oder Anhydriden, bezw. auf Polymerisationsprodd. - Das Mimusops Djavefett dürfte sich zur Seifen-, und besonders zur Stearinfabrikation eignen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 78-79. April u. 106-8. Mai. Mannheim. Lab. der Palminwerke H. SCHLINCK & COMP.)

E. Ito, Über das japanische Farbholz "Doss". Doss (Ilex Mertensii, Maxim.) ist ein immergrüner Baum, der auf den japanischen Inseln Ogasawara u. Okinawa vorkommt. Löst man den grob pulverisierten Extrakt dieses Baumes in W., dampft im Vakuum ein, löst in A. und läßt die alkoh. Lsg. stehen, so resultiert ein gelber Körper, der sich durch Behandeln mit verd. A., alkoh. Pb-Acetat, Ä. u. W. reinigen läßt, durch Umkrystallisieren aus verd. A. und CH₃OH in gelben Nadeln vom F. 271—272° erhalten wird, die Zus. C₁₅H₉O₅ aufweist u. Dossetin genannt werden soll. Die Verb. ist wl. in h. A., Bzl., Ä., l. in k. H₃SO₄ mit dunkelgelber Farbe, und färbt mit Alaun gebeizte Baumwolle, Wolle oder Seide gelb, mit Cr gebeizte Baumwolle helloliv, chromgebeizte Wolle orangegelb und chromgebeizte Seide goldgelb. (Journ. of the College of Engineering, Tokyo 4. 57—62. Febr.) Henle.

W. Palladin, Die Atmungspigmente der Pslanzen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 207-22. - C. 1908. I. 1711.)

Brahm.

Herman C. T. Gardner, Über den Betrag von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff im menschlichen Gehirn. Die Gehirne einer 42 jährigen Frau, eines 9 jährigen Mädchens und eines 9 Monate alten weiblichen Fötus wurden bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen. Es wurde gefunden im Gehirn der erwachsenen Frau 3,1°/0 N, 7,4°/0 C, 9,2°/0 H; im Gehirn des Mädchens 3,3°/0 N, 7,6°/0 C, 9,5°/0 H; im Gehirn des Fötus 3,0°/0 N, 7,5°/0 C, 9,1°/0 H. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 542. 25/4. Greenwich. MILLER-Hospital.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Fleig, Spielt Kohlenoxyd bei der Vergiftung durch Tabak eine Rolle? Die im Tabakrauch vorhandenen Mengen CO sind so gering, daß bei Tieren und Menschen eine Kohlenoxydvergiftung selbst bei dauerndem Aufenthalt in mit Tabakrauch gefülltem Raume nicht in Frage kommen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 776—79. [6/4.*].)

A. Hubert, Citronensäure im Wein. Vf. konnte in fast sämtlichen von ihm untersuchten Weinen, auch in vollkommen einwandsfreien, Citronensäure nachweisen; er glaubt daher, diese S. als einen wesentlichen Weinbestandteil bezeichnen zu müssen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 139—41. April. Béziers. Wein- u. Ackerbau-Lab.)

Haefcke, Enthalten die Tierkörperinehle Ptomaine und Toxine? Experimentelle Untersuchungen über die in faulendem Fleisch vorkommenden Ptomaine und deren Verhalten bei gleichzeitiger Einwirkung hohen Druckes und hoher Temperaturen. In Gemeinschaft mit F. Tripcke u. Beyer isolierte Vf. aus gefaultem Pferdefleisch verschiedene Ptomaine und basische Körper, wie Cholin, Putrescin, Cadaverin, Triäthylamin, Diäthylmethylamin. Dagegen ergab die in einem Atoklaven 4 Stunden lang auf 4 Atm. erhitzte Hälfte der gefaulten Fleischmasse bei der Unters. kein spezifisches Ptomain mehr. Man kann also den Schluß ziehen, daß durch die bei dem thermochemischen Verf. der Kadaververnichtung gegebenen Bedingungen eine sichere Gewähr für die Zerstörung von etwa in dem Kadavermaterial vorhandenen Ptomainen und Toxinen geboten ist. (Z. f. Fleisch- u. Milchhyg. 18. 245—53. Mai. Berlin-Friedenau.)

T. Horiuchi, Diätetische Nährpräparate vor dem Forum der spezifischen Präsinitation. Durch Vergleich von spezifischen Immunseris (Antiseris) mit Organantigenen, die durch Auspressen des Organbreis von vorbehandelten Tieren in der hydraulischen Presse gewonnen waren, wurde zunächst festgestellt, daß die Eiweißkörper des Rinderserums von jenen der Organe in ihrer chemischen Konstitution erheblich differieren. So gab z. B. eine 0,2% ig. Rinderserumlsg. mit dem gleichen Vol. eines bestimmten Antirinderserum-Serums bei 37° schon nach 30 Minuten eine starke Trübung und nach 2 Stunden einen beträchtlichen, gut absetzbaren Nd., während eine 0,20/eig. Rindfleischpreßsaftlsg. unter gleichen Umständen auch noch nach 20 Stunden keine Spur einer Rk. gab; erst 10- und 20% ig. Lsgg. reagierten schwach. Umgekehrt gab ein Antirindfleischserum noch in der Menge von 0.005 ccm in 1 ccm 0,85% ig. NaCl-Lsg. mit 1 ccm 2% ig. Fleischsaftlsg. binnen 2 Stunden sehr deutliche Rk., dagegen selbst in der Menge von 0,2 ccm mit 20/aig. Rinderserumlsg. unter gleichen Bedingungen innerhalb 24 Stunden keine Trübung oder Nd. Ganz analog verhielten sich Antimilz-, Antileber-, Antinierenserum. -Die Antiorgansera reagieren aber nicht nur mit dem eigenen Antigen, sondern auch mit den Preßsäften der anderen Organe des gleichen Tieres so stark, daß es nicht mit Sicherheit gelingt, aus der Stärke der Rk. die Diagnose des Organsaftes oder des Antiserums zu stellen. Hier führt noch die spezifische Absättigung zu einem gewissen Erfolge, wie FORESNER u. GRUND gezeigt haben. Man kann daher mit einem Antiorganserum, z. B. mit Antisleischserum, in den diätetischen Nährpräparaten, wie Fleischsäften, Hämoglobinen u. dgl. m., auch die Eiweißkörper anderer Organe derselben Tierspezies finden.

Vf. prüfte mittels dieses Verf. 19 verschiedene Nährpräparate. Mit Antirindfleischserum reagierten positiv: LIEBIGS Fleischextrakt, LIEBIGS Fleischpepton, Oxo, Somatose, fl. Somatose, ARMOURS festes Extrakt of beef, Vigoral u. WITTES Pepton. Mit Antirindfleischbouillonserum reagierten schwach, außer Vigoral, die genannten Präparate, aber auch das angebliche Pflanzenextrakt Marmite, mit Antirinderserum schwach positiv die beiden Liebigschen Präparate, die Somatose und wieder Marmite. Gegen die Antigene vom Pferde verhielten sich alle Präparate indifferent. Die Pflanzenextrakte Ovos, die Fleischextrakte CIBILS, Boyril u. ARMOURS flüssig waren auch indifferent gegen die Rinderantigene. Durch das Ausbleiben der Rk. bei den drei letztgenannten Extrakten ist keineswegs die Herkunft vom Rind definitiv auszuschließen, weil es denkbar ist, daß bei der Darst. dieser Präparate infolge eingreifenderer Behandlung des Fleisches die letzte Spur von rindspezifischen Antigenen zerstört worden ist. - Die Verss. lassen ferner den Schluß zu, daß auch das Globulin des Hämoglobins, wie die Eiweißkörper des Blutserums, vom Fleischeiweiß verschieden sind, daß ferner Pferdeserumantigen Präzipitin für Rinderserum und Rinderhämoglobin erzeugt, daß aber umgekehrt Antirinderserum das Pferdeserum nicht präzipitiert.

Die Präparate Puro u. Robur enthalten keine Spur von unverändertem Rindfleischeiweiß und auch kein anderes Rinderorganeiweiß; das native Eiweiß beider ist vielmehr Hühnereiweiß. Dieser biologische Befund stimmt mit der Gerinnungstemperatur von Puro und Robur (60—65°) überein. Wahrscheinlich ist ihnen noch Fleischextrakt zugesetzt worden, um die Farbe, den Geruch und Geschmack nach Fleischextrakt hervorzubringen. Die biologischen Unterss. dieser beiden Fleischsäfte haben mit den chemischen Unterss. übereinstimmende Ergebnisse (s. nachsteh. Ref.) geliefert. (Münch. med. Webschr. 55. 900—2. 28/4. München. Hygien. Inst. d. Univ.)

L. Geret, Der Fleischsaft "Puro". Vf. hat wiederholt zu verschiedenen Zeiten (1901 bis 1907) "Puro" chemisch untersucht. Die im Jahre 1901 untersuchten Präparate begannen bei 65°, diejenigen vom Jahre 1907 bei 61° zu kongulieren, wogegen die Eiweißstoffe des echten Fleischsaftes schon bei 40-42° gerannen. Da es ferner unmöglich sein dürfte, das bei 75° gerinnende Hämoglobin des Fleischsaftes zu entfernen, ohne gleichzeitig die unter 75° koagulierenden Eiweißkörper mitzufällen, so ist die Ggw. von echtem Fleischeiweiß im "Puro" schon aus drei Gründen unwahrscheinlich. Blutalbumin und Eieralbumin, reinst, von MERCK, zu je 5% mit dest. W. angerührt und filtriert, geben klare Lsgg.; diejenige von Eieralbumin reagiert deutlich sauer, beginnt schon bei 53° zu gerinnen und ist bei 88° zur festen Gallerte erstarrt; die Blutalbuminlsg. reagiert alkal, und ist selbst bei 88° erst stark opalescent, ohne flockige Abscheidung. Mischt man diese Eiweißproben in dem bei "Puro" üblichen Verhältnis (14:25) mit Fleischextrakt u. erhitzt dann langsam, so beginnt Eieralbumin bei 60° die erste Trübung zu zeigen, die bis 68° nur wenig zunimmt, um erst bei ca. 70° reichlich zu werden; ebenso verhält sich eine klar filtrierte Purolsg. Die Blutalbuminfleischextraktlsg. bleibt bis 70° klar, wird bei 72° undurchsichtig, opalescent, um dann bei 74° Eiweißflocken abzuscheiden.

Vf. teilt die Analysen verschiedener Proben von "Puro", sowie einiger selbstbereiteter Muster von echten, im Vakuum konz. Fleischsäften und endlich einiger offenbar echter trockener Fleischsäfte, des Zomol (Frankreich), Russischen Fleischsaftes, der Siccose (Deutschland), mit. — In "Puro" fand Vf. außerdem in den verschiedenen Proben 3—4% Glycerin und seit 1904 stets Salpeter (0,24—0,23%). Wo letzterer nachweisbar war, war auch Borsäure (0,001—0,007%) vorhanden. Aus den Analysen geht außerdem hervor, daß Fleischsaft "Puro" nicht 21,23% natürliches

Eiweiß, sondern nur 11—14°/0, auch nicht 9,3°/0 N, sondern nur 6,43°/0 enthält, nicht "Saft aus rohem Ochsenfleisch" u. nicht "durch hohen Druck aus fettfreiem Fleisch gewonnen" ist, er enthält nicht die "natürlichen Eiweißkörper des Fleisches in gänzlich unveränderter Form", sondern stellt eine Mischung aus käuflichem Albumin (wahrscheinlich Eieralbumin) mit einem minderwertigen Fleischextrakt vor. (Münch. med. Webschr. 55. 902—4. 28/4.)

Mineralogische und geologische Chemie.

Bertram B. Boltwood, Über die Radioaktivität von Uranmineralien. Trotz einer Reihe von Abhandlungen von Mc Coy (S. 610, 611) ist die Aktivität von Mineralien in ihrem Verhältnis zur Aktivität des reinen Urans noch nicht genau bekannt. Der Vf. stellt sich die Aufgabe, diese Lücke auszufüllen, und gleichzeitig festzustellen, welchen Anteil die einzelnen aktiven Bestandteile der Uranmineralien an der Gesamtaktivität ausmachen. Zur Aktivitätsmessung gelangten die einzelnen festen Stoffe in Form von sehr dünnen Häutchen, die mittels Chlf. auf Aluminiumplättchen hergestellt wurden. Uran, Polonium, Ionium u. Aktinium wurden durch chemische Methoden aus dem Mineral isoliert. Die Einzelheiten der hierzu ausgearbeiteten Verff. können nicht kurz wiedergegeben werden; auf völlige Reinheit der zu messenden Präparate wurde besondere Sorgfalt verwendet. Der Radiumgehalt wurde aus der im Mineral enthaltenen Emanation berechnet, der Gehalt an den direkten Zerfallsprodukten der Emanation mit Hilfe der RUTHERFORDschen Gleichungen aus dem aktiven Beschlage, den die Emanation erzeugte. Das Endergebnis wird durch folgende Tabelle wiedergegeben, die die relativen Aktivitäten des Minerals u. seiner Bestandteile, verglichen mit der Aktivität der im Mineral enthaltenen Uranmenge als Einheit enthält.

Uran 1,00	Radium B 0,04?
Ionium 0,34	Radium C 0,91
Radium 0,45	Polonium 0,46
Ra-Emanation 0,62	Aktiniumprodukte 0,38
Radium A 0,54	Gesamtaktivität 4,64

Ferner wurde festgestellt, daß Uramineralien beim Erhitzen einen beträchtlichen Teil ihrer Aktivität verlieren, weil die aufgespeicherte Ra-Emanation entweicht. Das Verhältnis des Radiums zum Uran im Gleichgewicht ist nicht, wie früher angegeben, 3,8·10⁻⁷, sondern, wie neue Messungen zeigen, 3,4·10⁻⁷. Die Aktivität von reinem Ra ist 1300000 mal so groß wie die der gleichen Gewichtsmenge Uran; Radium, das im radioaktiven Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten steht, hat eine 4200000 mal größere Aktivität als Uran. Die Aktivität des Urans ist 2,22 mal größer als die des Radiums, mit dem es im radioaktiven Gleichgewicht steht. Das Verhältnis des Aktiniums zum Uran ist in allen Mineralien das gleiche; daher ist auch zwischen diesen Elementen ein genetischer Zusammenhang anzunehmen, der jedoch noch weiterer Aufklärung bedarf. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 269-98. April [14/2.] New-Haven, Conn.)

Ant. Bukovsky, Mineralien des Kuttenberger Serpentins. Der Serpentin scheint aus Lherzolith hervorgegangen zu sein, er enthält Reste von Olivin, Bronzit, monokliner Hornblende, Antigorit und Bastit, sowie verschiedene Drusenmineralien. — 1. Gymnit, gelb durchscheinend, in HCl zersetzbar, verliert im Exsiccator in 24 Stunden 7,35% H₂O, die er in feuchter Luft wieder aufnimmt. D. 2,371.

Formel $Mg_4Si_3O_{10} \cdot 5H_4O$. — 2. Bronzit bildet Nester von 2 dcm Durchmesser, gelbbraun. D. 3,142. Mit ihm tritt eine aktinolithähnliche Hornblende auf. — 3. Saponit. Äußerlich steatitähnlich, Härte 2,5, D. 2,269, dicht, graugrün, matt. Verliert im Exsiccator 5,82%0, W., die er an der Luft wieder aufnimmt. Schmilzt schwer zu weißem, hartem Email. Seine Zus. nähert sich der des Pseudosteatits von Bothgate. Ein anderer apfelgrüner, fettglänzender Saponit hat 24,38%0, H_2O , D. 2,126 und ist leichter schmelzbar und kalihaltig. — 4. Hornblende, kommt mit Almandin vor, Auslöschungsschiefe 16-20% auf (110). D. 3,157. Enthält Spuren von Fe₂O₈, Alkalien und Cr₂O₈.

SiO, Al₂O, Fe₂O₃ FeO NiO MnO CaO MgO K₂O bei 100° über 100° Summe 1. 40,52 1,48 1,17 0,37 - 0,09 - 36,57 -14,58 101,12 2. 52,59 2,44 7,90 0,26 0,66 - 34,85 1,53 100,23 3. 47,59 22,43 1,36 - 5,80 0,55 21,78 99,51 4. 36,57 19,09 7,67 0,30 0,25 11,57 22,45 — 2,39 100,29

(Jahresbericht der Realschule Kuttenberg 1906. 22 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. I. 38-39. 21/3. Ref. SLAVIK.)

HAZARD.

Giuseppe Piolti, Über den Breunerit von Avigliana. Große hellbraune bis violette Rhomboeder in einem aus Amphibol hervorgegangenen Serpentin bestehen aus 90,47 MgCO₈, 9,45 FeCO₈ und einer Spur MnCO₃. Der Rhomboederwinkel mißt 107° 30′ 18″. (Atti R. Accad. delle scienze di Torino 41. 5 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. I. 16. 21/3. Ref. BAUER.)

C. Hlawatsch, Über den Amphibol von Cevadaes (Portugal). Der blauschwarze, ganz dem Riebeckit von Alter Pedroso (N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 378; C. 1905. II. 699) entsprechende Amphibol findet sich, begleitet von Zirkon, im Arfvedsonitgneis. Nach der untenstehenden Zus. ist die Formel: 54,7 (Na, K), (FeAl), Si₄O₁₂ + 39,0 (Fe, Mn, Mg, Ca), Si₄O₁₂ + 6,3 H₂SiO₃, in deren letztem Gliede sich alle Fehler der Analyse und Rechnung konzentrieren. Der Amphibol liegt danach zwischen Riebeckit und Arfvedsonit. Über die Beziehung der Zus. zum optischen Verhalten läßt sich Bestimmtes noch nicht aussagen, doch ist wohl neben dem Verhältnis Al₂O₃: Fe₂O₃ auch der Wassergehalt nicht ohne Einfluß. Für Amphibole, deren optische Achsenebene auf der Symmetrieebene senkrecht steht, u. deren 1. Bisektrix nahe der Prismenachse c liegt, schlägt Vf. den Namen Osannit vor.

SiO₃ TiO₄ Al₂O₅ Fe₃O₅ FeO MnO MgO CaO Na₃O K₃O H₃O Summe 49,55 0,34 0,97 16,52 20,38 1,30 0,16 0,90 6,53 0,85 1,85 99,35 (HARRY ROSENBUSCH-Festschrift 1906. 68—76; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. I. 24 bis 25. 21/3. Ref. BAUER.)

- T. H. Holland, Ein merkwürdiger Sodalith von Rojputana. Die carminrote Farbe dieses Sodaliths geht im hellen Tageslicht rasch in helles Grau über oder wird farblos, während sie im Dunkeln bestehen bleibt. Der Sodalith findet sich in pegmatitischen Adern des Nephelinsyenits und ist nicht merklich radioaktiv. Im Dunkeln erscheint die carminrote Farbe nach Wochen oder Monaten wieder. (Geological Magazine [5] 3. 519. 1906; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. I. 18. 21/3. Ref. BAUER.)
- J. E. Hibsch, Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges. Blatt VII. Teplitz-Boreslau. Die Erläuterungen enthalten alte und neue Gesteinsanalysen (Teplitzer

Quarzporphyr, Phonolithe, Basalte), eine solche des Augits vom Basalt der Flur Paschkopole (s. unten) u. zusammenfassende Angaben über die Teplitz-Schönauer Thermalquellen und Mineralvorkommen.

Al₂O₈ MnO SiO. TiO. FeO CaO MgO K.O Na.O H.O Summe 48,65 0,90 5.97 4.71 0,28 23,48 14,80 0,33 0,95 100,21 0.14

(TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 27. 1-104. Tetschen-Liebwerd.) ETZOLD.

Percy E. Spielmann, Über den Ursprung des Gagats. Vf. vergleicht auf Grund von in der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe zu Zürich angestellten Analysen den Gagat mit der Cannelkohle und erwartet, daß die Chemiker sich mit der Frage nach dem Ursprung des Gagats befassen werden (vergl. dazu Gothan S. 1322 und die dort zitierte Literatur). Als durchschnittliche Zus. des Gagats von Whitby wird angegeben: 81,64 C, 7,37 H, 6,09 O, 1,03 N, 1,28 S, 0,47 Asche, 2,12 Feuchtigkeit. (Chem. News 97. 181—83. 16/4.)

H. M. Dadourian, Über die Bestandteile der atmosphärischen Radioaktivität. Die atmosphärische Aktivität wurde sowohl in einem 2 m tiefen Loch, wie in freier Luft mittels eines negativ geladenen Drahtes untersucht, dessen Abklingungskurve nach einer mehrstündigen Exposition mit dem Elektroskop verfolgt wurde. Es ergab sich, daß die Atmosphäre sowohl Radium- wie Thoriumemanation enthält. In freier Luft ist die Anfangsaktivität des Drahtes in New-Haven zu 20—30% durch die Zerfallsprodd. des Thoriums bedingt. Blanc hatte in Rom eine entsprechende Zahl von 50—70% gefunden (Philos. Magazine 13. 378; C. 1907. I. 1348). Die Zus. der atmosphärischen Aktivität scheint also nicht überall die gleiche zu sein. Aus den erhaltenen Zahlen kann man berechnen, daß der Gehalt der Luft an Radiumemanation in New-Haven etwa 50000 mal so groß ist wie ihr Gehalt an Thoriumemanation, in Rom dagegen nur 20000—30000 mal so groß. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 335—42. April [Februar]. New-Haven, Conn. Phys. Lab. of the Sheffild Scientific School of Yale Univ.)

Analytische Chemie.

L. Ronnet, Bestimmung des Kalis in der Ackererde. Vf. ändert das offizielle Verf. zur Abscheidung der Basen aus einem Salpetersäureauszug der Erde mittels Oxalsäure folgendermaßen ab: 25 g Erde werden in einer Porzellanschale von 11 cm Durchmesser mit HNO3 bis zum Aufhören des Brausens versetzt, weitere 25 ccm S. hinzugegeben und 5 Stdn. im Sandbade erhitzt. Nach Ausfällung der Sulfate durch einige Tropfen konz. Bariumnitratleg. verdampft man zur Trockne, erhitzt in der Muffel bis zur beginnenden Rotglut; dadurch werden die Nitrate von Fe und Al vollständig, diejenigen von Ca und Mg teilweise zersetzt. Den Rückstand nimmt man mit wenig W. auf, fügt je nach dem Kalkgehalt 10-20 g Oxalsäure hinzu, erwärmt erst unter Bedecken mit einem Trichter im Sandbade und erhitzt schließlich die Schale in der Muffel zur dunklen Rotglut, bis die Oxalsäure vollständig zerstört ist; auf diese Weise wird der Kalk, die Magnesia und der zuerst überschüssig zugesetzte Baryt unl. Der Rückstand wird nach Pulyern mittels der Heizwasserspritzflasche in einen 250 ccm-Kolben übergeführt u. unter Umschwenken bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Nach Auffüllen auf 250 ccm u. Zugeben von 10 ccm W. - zum Ausgleich des Volumens der angewandten Erde - filtriert man, dampft vom Filtrat 200 ccm, entsprechend 20 g Erde, zuletzt in einer kleinen Schale zur Trockne u. behandelt den Rückstand nochmals mit Oxalsäure. In dem

jetzt erhaltenen Filtrat bestimmt man das Kali nach Zugabe von Salzsäure mit Platinchlorid oder von Salpetersäure mit Überchlorsäure. — Will man das Kali als Platin bestimmen, so kann man auch den Rückstand vom Eindampfen der 200 ccm sofort nach Ansäuern mit Salzsäure mit Platinchlorid abdampfen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 141—43. April. Lab. des Dep. de la Marne.) DITTRICH.

- F. Foerster, Zur Elektroanalyse. Erwiderung auf die Bemerkungen Classens (S. 1646) über das gleiche Thema. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 208—11. 17/4. [23/3.] Dresden.)

 SACKUR.
- A. Classen, Zur Elektroanalyse. Kurze Bemerkung auf die vorstehend erwähnte Erwiderung von FOERSTER. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 239. 24/4. [18/4.] Aachen.) SACKUR.
- A. Thiel, Über die elektrolytische Bestimmung des Nickels in Nitratlösungen und seine Trennung von Kupfer. Man findet gewöhnlich in Lehrbüchern die Ansicht ausgesprochen, daß die Elektrolyse von Nickel aus ammoniakal. Nitratlsg. nicht gelingt, u. daß daher die durch Auflösen einer Nickel-Kupfer-Legierung in Salpetersäure entstehende Lsg. erst mit Schwefelsäure abgeraucht werden müßte. Demgegenüber hatte WINDELSCHMIDT festgestellt, daß sich reine Nickelnitratlsgg. bei Ggw. von überschüssigem Ammoniak recht gut analysieren lassen (Dissertation, Münster 1907). Der Vf. war daher ursprünglich der Ansicht, daß die beim Auflösen der Legierung entstehende salpetrige S. die Störung verursacht, und konnte auch tatsächlich den Fehler vermeiden durch Zerstörung der salpetrigen S. durch Auskochen, Zusatz von Harnstoff oder Überschwefelsäure. Hierbei wurde jedoch häufig ein zu großes Gewicht des abgeschiedenen Nickels erhalten. Als Ursache ergab sich eine merkliche Auflösung des Platins an der Anode, die immer eintritt, wenn sich keine schützende Schicht von Nickelsuperoxyd an der Anode bildet. Verwendet man dagegen als Anoden Eisendrähte, die in konz. Salpetersäure passiviert worden sind, so erhält man bei reichlichem Ammoniaküberschuß unter den sonst üblichen Bedingungen vorzügliche Resultate. Da jedoch die Endrk. auf Nickel mit Schwefelammonium bei Ggw. von viel Ammoniak nicht scharf ist, so empfiehlt es sich, die Kathode nach der Wägung noch einmal in das Bad zu setzen und zu elektrolysieren, bis das Gewicht konstant ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 201-8. 17/4. [21/3.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.)

Louis Gaucher, Sehr einfache Reaktion zur Unterscheidung von gekochter und roher Milch. Setzt man zu 20 ccm Milch 20 Tropfen einer frischen Lsg. von 0,2 g Hämatin (von GRÜBLER) in 20 ccm destilliertem W. und schüttelt, so entfärbt sich gekochte Milch in wenigen Sekunden, während rohe Milch rosa gefärbt bleibt und diese Färbung etwa 24 Stunden behält. Die Geschwindigkeit der Entfärbung gekochter Milch entspricht dem Erhitzungsgrade; in pasteurisierter, nur auf 70° erwärmter Milch verschwindet die Färbung langsam in etwa 10 Minuten, bei stärker erhitzter schneller. Wurde das Erhitzen unter Ausschluß von Luft vorgenommen, so bleibt zwar die Färbung bestehen, wird aber merklich blasser. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 146—47. April.)

Telle, Nachweis von Pferdesleisch in Wurstwaren. Zum Nachweis von Pferdesleisch bedient man sich der Methode von Bräutigam u. Edelmann, welche auf der braunroten Färbung des nur im Pferdesleisch enthaltenen Glykogens mittels Jodlsg. beruht; da jedoch auch Albuminoide, welche bei der Vorbereitung des Fleisches zur Unters. in Lsg. bleiben, ähnliche Rkk. geben und die Glykogenrk.

unsicher machen, empfiehlt Vf., diese Albuminoide durch Phosphorwolframsäure zu entfernen. Er verfährt folgendermaßen: 25 g fein zerkleinerte Wurst werden nach Entfernung der Haut und der Pfefferkörner in einen mit Steigrohr versehenen 500 ccm-Kolben übergeführt u. darin mit 200 ccm W., welche mit 0,5 g Citronensäure angesäuert sind, 1 Stde. auf dem Wasserbade mäßig erwärmt oder im Autoklaven 40 Minuten lang auf 120° erhitzt. Sodann filtriert man durch ein Metallsieb, fügt zum Filtrat 20-30 ccm Phosphorwolframsäurereagens und filtriert von neuem. Bei Gegenwart von Glykogen ist das jetzt erhaltene Filtrat leicht opalescierend. Nun macht man mit Soda schwach alkal., sodann durch Essigsäure wieder eben sauer und dampft auf dem Wasserbade auf 10 ccm ein. Nach dem Erkalten gießt man die Fl. in ein Reagensglas, um sie von den abgeschiedenen Salzen zu trennen, und fügt tropfenweise 1/10-n. Jodlsg. hinzu, solange diese noch absorbiert wird. War Pferdefleisch vorhanden gewesen, so erhält man eine intensiv rotbraune, leicht violette Färbung; Ochsenfleisch gibt nur eine schwach braune, Schweinefleisch läßt die Farbe der Jodlsg. unverändert. Stärke verhindert die Rk. schon hei 1% Gehalt. (Ann. Chim. analyt. appl. 13, 143-44. April. Reims. Municipal Lab.) DITTRICH.

Telle, Rasche Bestimmung der Stärke in Wurstwaren u. dgl. Zur schnellen Best, der Stärke in Wurstwaren etc. kocht Vf. 5,57 g geschälte und fein gehackte Wurst in einem mit Rückflußkühler versehenen 250 ccm-Kölbehen mit flachem Boden mit 100 ccm W., welches mit 0,5 g Citronensäure angesäuert ist, 1 Stunde gelinde oder erhitzt alles 40 Minuten im Autoklayen auf 120°. Nach Abkühlen wird mittels eines Metallsiebes in einen geeichten 200 ccm-Kolben filtriert und der Rückstand einige Male nachgewaschen; zur Entfernung der stark linksdrehenden und dadurch störenden Eiweißkörper fügt man 10-15 ccm Phosphorwolframsäurereagens hinzu, füllt auf 200 ccm auf und filtriert. Polarisiert man das Filtrat in einer 40 ccm - Röhre, so erhält man sofort den %-Gehalt an Stärke, bei kürzeren Röhren nach entsprechender Multiplikation. Bei frischen Filtraten muß man eine kleine Korrektur anbringen u. 0,40 addieren, da die Albuminoide nicht sofort vollständig ausfallen, während dies nach 12-stdg. Stehen nicht mehr nötig ist. Zweckmäßig säuert man die Albuminoidfällung ganz schwach mit Salzsäure an, um eine vollständige Abscheidung zu erzielen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 144-46. April. Reims. Municipal Lab.) DITTRICH.

P. Soltsien, Zum Nachweis von Talg und Schmalz nebeneinander. (Vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 240; C. 1906. II. 1462.) Nach den bisherigen Erfahrungen läßt man Schmalzproben am besten nach dem Schmelzen bei gelinder Wärme in halbkugeligen Gefäßen von 15 mm Durchmesser schnell erstarren. Inländisches Speckschmalz zeigt beim Erkalten radiale Faltenbildung mit starker, ziemlich plötzlicher Konzentration in der Mitte zu einer Vertiefung; Schmerschmalz zeigt noch einen die Radien unterbrechenden, hochstrebenden, wulstigen Ring. Talg bietet eine glatte bis spiegelnde Oberfläche, Gemische und Speisefette, in denen das Schmalz nicht erheblich überwiegt, eine gleichfalls ebene Oberfläche. Mittels dieser charakteristischen Erstarrungsart des Schweineschmalzes — nur das Carapafett zeigt beim Erstarren eine ähnliche Oberfläche — gelingt es, Schmalz auch in einem Gemisch ziemlich sicher nachzuweisen. Zweckmäßig benutzt man hierzu statt der Fette direkt einzelne Fraktionen der Fette, indem man sie am besten in Aceton löst und sich ausscheiden läßt.

Löst man z. B. 1 Tl. Schmalz in 2 Tln. Aceton bei gelinder Wärme und läßt das Gefäß längere Zeit verschlossen bei 15° steben, so erhält man nach dem Abfiltrieren durch ein Wattebäuschchen ein hartes Stearin, das charakteristisch erstarrt (äußerer Rand eben oder etwas gewölbt, matt, zunächst durchscheinend, nach innen

ein undurchsichtiger Ring, ebenso ist die Mitte, dabei entweder trichterförmig oder plötzlich vertieft, auch wohl rissig). Man läßt dann die abfiltrierte Acetonlsg., nötigenfalls durch Erwärmen wieder geklärt, bei 0° auskrystallisieren und erhält so auch bei amerikanischem Schmalze stets ein charakteristisches Schmalzbild. Je mehr Talg- oder Ölzusatz ein Schmalz erhalten hat, desto mehr glättet sich seine Oberfläche beim Erstarren. Vf. beschreibt noch das Aussehen von rohem und raffiniertem amerikanischem, sowie von deutschem Schmalz direkt u. Mk., sowie nach dem Auskrystallisieren aus Bzn. oder Ä. Die ersten Büschel aus Schmalzkrystallisationen mit ihren zum Teil durchaus nadelförmigen Gebilden lassen sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren allmählich auflösen, bezw. überführen in lange, rhombische, säulenförmige Krystalle ohne jede Krümmung. Die aus Talg gewonnenen Krystalle bleiben dagegen ziemlich unverändert, ferner zeigen sie, im polarisierten Licht mikroskopiert, beim Drehen des Analysators sehr deutlich ein dunkles, sich um das Zentrum bewegendes Kreuz. Weit schwieriger als der Nachweis von Schmalz in Gemischen ist umgekehrt der Nachweis von Talg neben Schmalz. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 103-6. Mai.)

Heinrich Schicht jr. und Halpern, Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile in Knochenfett. Bei einer Besprechung der von den Vffn. benutzten Methode zur Best. der unverseifbaren Bestandteile bemerkt HERBIG (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 74), daß die von den Vffn. verwendeten größeren Mengen Lösungsmittel keine Herabminderung der Fehler des Verf. bewirken können, und daß im Sinne der OSTWALDschen Theorie das Arbeiten mit vielen kleineren Teilen Lösungsmittel geeigneter wäre. Vff. haben sich aber in der Praxis bei jährlich zu Hunderten ausgeführten Bestst. der unverseifbaren Bestandteile in allen möglichen Fettstoffen überzeugt, daß es vorteilhafter ist, mit größeren Mengen Lösungsmittel zu arbeiten, da so die einzelnen Bestst. rascher zu Ende geführt werden können. Denn nach den Erfahrungen der Vff. (Chem.-Ztg. 31. 279; C. 1907. I. 1156) genügt in vielen Fällen nicht ein 3-4-maliges Ausschütteln mit den bisher üblich gewesenen Mengen Lösungsmittel. Die OSTWALDsche Ausschüttlungstheorie besagt ja nur, daß man zur vollkommenen Erschöpfung einer Fl. insgesamt um so weniger Lösungsmittel benötigt, je kleiner die für die einzelnen Ausschüttlungsoperationen augewendeten Anteile sind. Für den Analytiker ist es aber bequemer, denselben Erschöpfungsgrad der Seifenlsg. dadurch zu erreichen, daß größere Mengen Lösungsmittel zur Verwendung kommen, und einige Ausschüttlungsoperationen erspart werden. - Bei der Best. der unverseifbaren Bestandteile ist es an sich gleichgültig, ob Ä. oder PAc. angewandt wird, doch bietet der A. gegenüber dem PAc, verschiedene Nachteile (langsame Trennung der Schichten, Aufnahme größerer Mengen Seife, größere Löslichkeit im W. und alkoholhaltigen W.). Ferner hat ein A. u. A. enthaltendes W. eine recht merkliche Lösungsfähigkeit für unverseifbare Anteile, wodurch beim Auswaschen des A.-Extraktes leicht wieder Fehler entstehen können. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 112. Mai. [10/4.] Außig.) ROTH-Cöthen.

F. Utz, Über die Unzwerlässigkeit der Baudouinschen Reaktion. Für die Prüfung von Margarine auf den vorgeschriebenen Mindestgehalt von Sesamöl sind nach Vf. in der Praxis folgende Punkte zu beachten: 1. Enthält die zu untersuchende Margarine einen mit HCl sich rötenden Farbstoff oder ist sie ranzig oder zeigt sie beide Eigenschaften zusammen, so ist bei der Beurteilung mit besonderer Vorsicht zu verfahren. Da durch Ausschütteln mit HCl auch zugleich die mit Furfurol-HCl reagierende Substanz ausgeschüttelt wird, wodurch die BAUDOUINsche Rk. naturgemäß nicht mehr eintreten kann, so ist dieses Verf. nicht anzuwenden oder im Zweifelsfalle die Soltsiensche Zinnchlorürreaktion zur Bestätigung, bezw. Unter-

stützung des Befundes herapzuziehen; läßt auch diese Zweifel am richtigen Befunde aufkommen, so sind die von KREIS empfohlenen Rkk., ferner die Abscheidung und der Nachweis des Sesamins auszuführen. 2. Handelt es sich um ranzige Margarine, so ist bei der Beurteilung auf die Tatsache Rücksicht zu nehmen, daß in ranzigen Fetten die Sesamölrkk. verzögert, wenn nicht ganz verhindert werden können. Auch in diesen Fällen darf man sich nicht an den mittels einer einzigen oder einigen Rkk. erhaltenen Befund klammern, sondern sie möglichst alle ausführen. Auch Vergleiche mit selbsthergestellten Gemischen von einwandfreien und mit ranzigen Fetten u. Ölen geben oft wichtige Anhaltspunkte für die Beurteilung. 3. Für die Praxis ist es gleichgültig, ob zur Herst. der vorgeschriebenen Verdünnungen Baumwollsamenöl oder irgend ein anderes pflanzliches Öl verwendet wird, vorausgesetzt, daß dieses selbst keine BAUDOUINsche oder Soltsiensche Rk. gibt. Das ist namentlich für Olivenöl zu beachten, da von verschiedenen Autoren nachgewiesen wurde, daß notorisch reine Olivenöle die BAUDOUINsche Rk. geben können (also auch ohne Ggw. von Sesamöl); die Soltsiensche Rk. gibt in solchen Fällen sicheren Aufschluß über die Ggw. oder Abwesenheit von Sesamöl. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 83-84. April u. 110-11. Mai. München. Chem. Abt. Hygien. ROTH-Cöthen. chem. Unters.-Stat.)

A. A. Shukow, Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes des Handelsparaffins. Kissling (S. 1429) gibt eine Abänderung der Methode vom Vf. zur Best. des E. an, ohne jedoch vergleichende Bestst. nach der ursprünglichen und der abgeänderten Arbeitsweise anzuführen. Bei Parallelbestst. erhielt Vf. nach beiden Arbeitsweisen dieselben Ergebnisse; Höchstunterschied bei 3 verschiedenen Paraffinen 0,1. Vf. sieht daher in der Kisslingschen Arbeitsweise keine Vorteile, zumal sie zeitraubender ist als die ursprüngliche Vorschrift. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 112. Mai. [6/4.] St. Petersburg.)

Technische Chemie.

Poda, Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zur Kontrolle einer Wasserversorgungsanlage. Vf. beschreibt die schon von KOHLBAUSCH u. HOLBORN ("Leitvermögen der Elektrolyte", S. 131) empfohlene Auwendung der Best. des elektrischen Leitvermögens bei der Unters. von natürlichen Wässern und stellt in einem Diagramm eigene Verss. dar, aus denen hervorgeht, daß die Leitfähigkeit von Flußwasser von der Witterung abhängt (sinkt bei Regenwetter, steigt bei trockenem), während das W. eines ca. 100 m vom Fluß entfernten Brunnens nahezu konstante Leitfähigkeit zeigte. Andere näher am Fluß (18—40 m) gelegene Brunnen zeigten in der Leitfähigkeit ein Verhalten, das sich um so mehr dem des Flußwassers näherte, je näher der Brunnen dem Flusse lag. Ferner ließ sich erkennen, daß diese Brunnen bei trockenem Wetter weniger beeinflußt werden (also mehr Grundwasser führen) als bei nassen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 777—80. 24/4. [18/2.] Graz. Staatl. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel.)

Elmer A. Sperry, Darstellung und Gebrauch von wasserfreiem Zinnchlorid in der Seidenfärberei. Es wird eine Anlage zur Darst. von wasserfreiem Zinnchlorid aus zinnhaltigem Material u. Cl beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 312—14. 15/4.)

R. Tandler, Zum chemischen Studium des Heberleinprozesses. (Vgl. WEILLER, S. 1803.) Betrachtet man die im Prozeß möglichen Vorgänge als Einzelvorgänge

oder Schritte der Rk., so lassen sich noch andere, gleichberechtigte Formeln aufzählen, z. B.: 5. PbS + CaO + 40 = PbO + CaSO₄. Mit den chemischen Gleichgewichtstheorien dargestellt — eine den anderen Methoden überlegene Methode der Darstellung —, ist das Charakteristische des basischen Röstens folgendes: Das gebildete PbSO₄ wird mit dem CaO ein Gleichgewicht eingehen, und der Gesamtprozeß zerfällt (abgesehen von Nebenvorgängen) nur in 2 Prozesse:

 $PbS + 40 = PbSO_4$; $PbSO_4 + CaO \Rightarrow CaSO_4 + PbO$.

Zur vollständigen Erklärung dient die Konstante der Rk.: $k = \frac{\text{[PbSO_4][CaO]}}{\text{[PbO][CaSO_4]}}$ u. deren Ableitungen nach der Temperatur. Die erste Rk. ist praktisch vollständig, weil O mit sehr großer Konzentration auftritt, u. PbSO_4 immer fortgenommen wird. Der Beweis für die Rk.: PbS + CaO = PbO + CaS ließe sich so führen, daß das Reaktionsprod. auf 130–150° abgekühlt u. H, darüber geleitet wird. Nur bei Ggw. von PbO könnte dann Bleimetall entstehen oder gebildetes W. aufgefangen werden. Das Gleichgewicht PbS + CaO \Rightarrow PbO + CaS würde bei 130–150° kaum merklich durch H, verschoben werden können. (Chem.-Ztg. 32. 437–38. 29/4. Brünn.)

Sigmund Stein, Die Fabrikation reiner Lävulose. Chemisch reine Lävulose, bisher einzig aus Inulin hergestellt, kostet noch 5 Mark das Pfund. Der Vf. beschreibt die Fabrikation und plädiert für einen größeren Anbau von Dahlien, in deren Knollen sich hauptsächlich Inulin findet. Dahliaknollen enthalten 9,2—13,4% Inulin (durchschnittlich 12,1%), Cichorienwurzeln 7,5—11,3% (durchschnittlich 9,8%). Würde der Preis der Lävulose auf 1 Mark pro Pfund fallen, so könnte sie überall verwendet werden, wo Saccharose benutzt wird. Sie ist empfohlen zu medizinischen Zwecken, als Nahrungsmittel für Säuglinge, Diabetiker und Schwindsüchtige, als Mittel gegen Hyperacidität des Magensaftes und wird technisch verwendet in der Fabrikation von Kanditen, Bonbons etc., Marmeladen, Gelees, konservierten Früchten, künstlichem Honig, künstlich versüßten Wässern, Champagner u. zur Verbesserung der Weine. Inulin kann zum Brotbacken an Stelle von Weizen Verwendung finden. Das Inulinbrot bildet ein ausgezeichnetes Brot für Diabetiker. (Chem.-Ztg. 32. 426—27. 25/4. [7/4.*] Liverpool-Paris.)

Walther Schrauth, Über ein Fettspaltungsverfahren. Die Fähigkeit des Bleioxyds, Ester zu verseifen, wird in der Technik nicht verwertet, nur in zwei englischen Patentschriften (Nr. 1033/1887 und 18163/1895) wird das Bleioxyd zur Fettspaltung empfohlen. Die in diesen Patenten angegebene Umwandlung der Bleiseifen in Alkaliseifen tritt jedoch nach Vf. nicht ein, dagegen läßt sich bei Verwendung direkten Dampfes Fett auch im großen in Bleiseife in folgender Weise überführen: Man mischt das geschm. Fett mit der auf die Verseifungszahl des Fettes berechneten Menge käuflicher Bleiglätte, leitet etwa 20-30 Minuten Dampf durch das Gemisch u. kocht die so erhaltene Bleiseife mit der dem Bleioxyd genau entsprechenden Menge H.SO. abermals etwa 1/2 Stunde. Man erhält dann schnell 3 Schichten, eine oberste Fettsäurenschicht, eine mittlere Schicht einer je nach der Konzentration der H.SO, mehr oder weniger verd. chlorfreien Glycerinlsg. und eine unterste feste Schicht von PbSO4. Die Fettsäuren sind hell - %-Gehalt an freier Fettsäure z. B. bei Palmkernöl 98% - und auch für weiße Seifen direkt verwendbar; das Glycerin (15-20% ig) läßt sich leicht durch Dest. oder Verdunsten reinigen; das PbSO, wird mit wenig W. gewaschen, getrocknet u. als solches verkauft oder aber auf die Ausgangsprodd. - Bleiglätte und H2SO4 - wieder verarbeitet. Das zum Waschen von PbSO, benutzte W. dient zweckmäßig zum Verdünnen der erforderlichen H₂SO₄. Nach Vf. vermag das Bleioxydspaltungsverf. wohl in Konkurrenz mit den anderen Fettspaltungsmethoden zu treten. (Seifensieder-Ztg. 35. 441—42. 22/4. Charlottenburg.) ROTH-Cöthen.

L. Lehmann, Künstliche organische Farbstoffe. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Chem. Ind. 31. 233-38. 15/4. 264-69. 1/5.)

BLOCH.

C. T. Bennett, Die Pinusöle des Handels. Vf. bespricht kurz die im (englischen) Handel anzutreffenden Pinusöle, nämlich die Terpentinöle und die ätherischen Öle aus Nadeln und Zapfen verschiedener Pinusarten. Von den ersten finden Erwähnung das amerikanische (von P. australis), das russische (von P. sylvestris) und das französische (von P. maritima); sie bestehen fast ganz aus d- oder l-Pinen, doch sind auch Camphen und Dipenten als in ihnen enthalten nachgewiesen worden; verfälscht werden sie einerseits mit Petroleumfraktionen, andererseits mit Harzöl, bezw. Harzessenz.

Von der zweiten Kategorie von Ölen, den aus Nadeln und Zapfen gewonnenen Destillaten, sind im (englischen) Handel besonders das Latschenkieferöl (von P. Pumilio) und sibirisches Fichtennadelöl zu finden; das erstgenannte ist offizinell, es enthält nur wenig Pinen, hauptsächlich l-Phellandren, Silvestren und Cadinen, aber nur wenig Ester. Reich an Bornylacetat ist dagegen sibirisches Fichtennadelöl, das außerdem noch Pinen, Camphen, Dipenten und Phellandren enthält. Was jetzt als Fichtennadelöl (von P. sylvestris) gehandelt wird, ist nach Ansicht des Vfs. ein Gemisch anderer Pinusöle mit Terpentinöl.

Vf. erwähnt dann noch kurz das Edeltannennadel- und Zapfenöl (von Abies pectinata), sowie einige andere, seltener im Handel anzutreffende Pinusöle und gibt schließlich eine tabellarische Übersicht über die physikalischen Konstanten einiger der besprochenen Öle. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 483—84. 11/4.) HELLE.

Auguste Chaplet, Mercerisation und die neuen Mercerisiermaschinen. Es werden das Verf. des Mercerisierens und einige hierfür in Gebrauch befindliche Maschinen besprochen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 103—8. 22/3.) HENLE.

Patente.

Kl. 30 h. Nr. 198252 vom 30/12. 1906. [8/5. 1908]. (Zus.-Pat. zu Nr. 196440 vom 30/12. 1906; vgl. S. 1350.)

R. H. Deutschmann, Hamburg, Verfahren zur Herstellung von tierischem Heilserum. Zur Herst. eines Serums von spez. Heilwirkung werden die Tiere bei der Behandlung mit gewöhnlicher Hefe gleichzeitig mit pathogenen Substanzen infiziert, und zwar besteht das Verf. darin, daß die Tiere nicht wie bei den bisher üblichen Methoden zu verschiedenen Malen und mit steigenden Dosen infiziert werden, um Immunität zu erzielen, sondern, u. zwar gleichzeitig mit der Hefebehandlung, nur einmal, gerade genügend, um sie krank zu machen. Dann werden sie so lange mit Hefe behandelt, bis sie gesund sind, u. nun wird das Blut zur Serumgewinnung entnommen.

Kl. 40 c. Nr. 198221 vom 26/10. 1906. [9/5. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der schwedischen Patentanm. vom 2/11. 1905 gewährt worden.)

Albert Johan Petersson, Alby, Schweden, Verfahren und Einrichtung zur

Reduktion oxydischer Erze oder dergl. mit kohlenstoffhaltigen Gasen unter Zuhilfenahme der elektrischen Erhitzung und mit getrennter Zuführung von Erz und Kohle. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß das Erz oder dergl. u. die Kohle in einen und denselben Ofenraum, aber in voneinander getrennten, senkrechten oder annähernd senkrechten Schichten, eingebracht werden, und der elektrische Strom durch die Kohlenschicht, bezw. Kohlenschichten hindurch geleitet wird. Die Kohle wird hierdurch der am stärksten erhitzte Teil der Beschickung und kann ohne Schwierigkeit auf die für eine tatsächliche Reduktion von Kohlensäure in Kohlenoxyd erforderliche Temperatur erhitzt werden, während gleichzeitig die der Beschickung den Strom zuführenden Elektroden in erheblichem Grade gegen Verzehrung geschützt werden können. Ferner kann die Wärmeübertragung von der Kohle nach den übrigen Teilen der Beschickung durch direkte Leitung und durch Übertragung mittels umlaufender Gase für die Durchführung der betreffenden Prozesse immer genügend groß erhalten werden, indem Wärmeverluste u. größere Temperaturabfälle ausgeschlossen sind, weil die Beschickungsteile unmittelbar aneinander liegen. Das reduzierte Metall schmilzt wenigstens teilweise durch die Einw. der starken Hitze in den Grenzlagen zwischen der Kohle und dem Erz und sammelt sich in einem geeigneten Bodenbehälter im Ofen. Diese Schmelzwirkung kann gegebenenfalls dadurch gesteigert werden, daß in der Schmelzmasse mittels Transformatoreinrichtungen starke sekundäre Ströme induziert werden.

Kl. 421, Nr. 198222 vom 31/3, 1907, [9/5, 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der französischen Patentanmeldung vom 3/4. 1906 gewährt worden.)

Charles Fery, Paris, Strahlungsthermometer aus einer am Rande eingeklemmten und innen freien Spirale von zwei Metallen mit ungleichen Ausdehnungskoeffizienten. Das wesentliche Merkmal dieses Strahlungsthermometers besteht darin, daß das freie Ende der Spirale eine gut leitende Metallplatte trägt, durch welche die Wärmestrahlen, die z. B. von einem Ofen ausgehen, aufgefangen werden sollen. Infolgedessen ist es möglich, die Messung von verschiedenen Temperaturen in den sehr weiten Grenzen, beispielsweise von 20—1400° auszuführen.

Kl. 78c. Nr. 198284 vom 29/12. 1903. [8/5. 1908].

Patronenfabrik "Saxonia", G. m. b. H., Köln, Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose. Zur Herst. von Nitroprodukten der Oxy- und Hydroxycellulosen in guter Ausbeute wird nun die Cellulose mit einem Gemisch von Schwefelsäure und wenig Salpetersäure unter ständiger Kühlung so lange behandelt, bis die Mischung anfängt breiig zu werden, die Cellulose aber noch nicht gelöst ist, worauf die Nitrierung durch sofortige Zugabe der für den jeweiligen Nitrierungsgrad nötigen Menge konz. Salpetersäure geschieht und das Prod. in üblicher Weise entsäuert und ausgewaschen wird.

Kl. 80 b. Nr. 198100 vom 5/5. 1907. [4/5. 1908].

Hans Mendheim, München, Verfahren zur Verzögerung des Abbindens von Gips. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß das Abbinden des Gipses wesentlich verzögert werden kann, wenn dem Gips eine zwischen 0,1 und 1% liegende Menge eines Alkaliphosphats oder eines phosphorsauren Alkalidoppelsalzes, z. B. von sauren Natriumammoniumphosphat, für sich allein oder in Verbindung mit anderen Salzen zugesetzt wird. Von den bisher bekannten Verf. unterscheidet sich das neue vorteilhaft durch seinen mehr als zehnfach geringeren Materialverbrauch.