

## Apparate.

**Bohdan von Szyszkowski**, *Ein neues Verfahren zur Kalibrierung von Capillarröhrchen*. Bei dem üblichen Verf. mit Hg kann man den mittleren Radius sehr genau, die einzelnen Werte der Radien an verschiedenen Orten bei engen Capillaren nur ungenau bestimmen. Der Vf. benutzt zur Best. des letzteren Wertes die übliche Methode für die Best. der Oberflächenspannung. Zwei T-förmige Capillaren befinden sich vor einer Skala, deren Nullpunkt mittels zwei verschieden langer Glasspitzen auf ein konstantes Niveau in bezug auf die Flüssigkeitsoberfläche gebracht wird. Benutzt man zur Feststellung der Steighöhe die beiden Spitzen nacheinander, so unterscheiden sich bei einer gut kalibrierten Capillaren die abgelesenen Skalenwerte nur um die konstante Längendifferenz der Spitzen. Bei unregelmäßigem Bau der Capillaren erhält man positive oder negative Werte, deren Betrag als Grundlage des Kalibrierverf. dient. Die Einzelheiten der Rechnung müssen im Original eingesehen werden. Der Vf. gibt ausführliche Beispiele und Tabellen. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 201—14. 4/9. [11/6.]) W. A. ROTH-Greifswald.

**B. Stören**, *Ein Primusbrenner, speziell für Hüttenlaboratorien*. Unter Anwendung des ruhig brennenden schwedischen Primusöles hat sich der BARTHELsche Benzinbrenner (Fig. 56) sehr bewährt, besonders da dessen Ölbehälter von dem Brenner selbst getrennt ist; letzterer ist zweckmäßig aus Nickel, welches sich nicht so leicht oxydiert. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 695—96. Nov.)



Fig. 56.

DITTRICH.

**Rudolf Krahe**, *Elektrisch beheizte Abdampfvorrichtung*. Der App. besteht aus einer mit Steckkontakt versehenen Al-Platte, die auf einer Eichenholzplatte fest montiert ist u. eine Anzahl elektrischer Glühlampenfassungen, sowie die gleiche Anzahl Ausschalter für die einzelnen Glühlampen trägt. Über die einzelnen Glühlampen sind Glaszylinder gestülpt in der Weise, daß die Porzellanringe der Wasserbäder für die verschiedenen Gefäße benutzt werden können. — Die Heizplatte wird von der Firma C. GERHARDT, MARQUARTS Lager chemischer Utensilien, in Bonn, angefertigt. (Stahl u. Eisen 28. 1547. 21/10. Haspe in Westf.) HENLE.

**Joh. Koenigsberger**, *Geradsichtiges Prisma zur Projektion von Spektren*. Das Prisma ist wohlfeiler als das WERNICKEsche. Die beiden äußeren Kammern enthalten eine Fl. von geringer Dispersion, die innere eine Fl. von ähnlichem Brechungsindex, aber viel größerer Dispersion. Das Prisma gibt bei Zimmertemp. eine Dispersion  $C - F$  von ca.  $4^\circ$  und ist bis  $400 \mu$  gut durchlässig. Beim Hintereinanderschalten von zwei Prismen erhält man eine für alle Zwecke genügende

Dispersion. Bezugsquelle F. HELIGE & Co., Freiburg i. Br. (Physikal. Ztschr. 9. 727. 25/10. [27/9.])  
W. A. ROTH-Greifswald.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Bruni, *Vergleichende Untersuchungen über Salzbildung und über die Basizität der Säuren vom physiko-chemischen Standpunkt. I. Mitteilung.* Die Abhandlung von THIEL und RÖMER (S. 1403) veranlaßt den Vf. zur vorläufigen Veröffentlichung einiger Resultate, die er gemeinsam mit einigen Mitarbeitern erhalten hat. Es werden nach dem Vorgange von MIOLATI (Ztschr. f. anorg. Ch. 22. 445; C. 1900. I. 400) zu bestimmten Mengen von SS. wachsende Mengen von Alkali hinzugesetzt u. die Leitfähigkeit dieser unvollständig neutralisierten Lsgg. nach dem Verdünnen auf ein gleiches Volumen gemessen. Vorläufig werden die mit *Essigsäure, Ameisensäure, Monochloressigsäure, Cyanessigsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure* erhaltenen Zahlen mitgeteilt. Bei der graphischen Darst. sind als Abszissen die Mole Alkali auf 1 Mol. S., als Ordinaten die molekularen Leitfähigkeiten aufgetragen. Das Kurvenbild ist für die Stärke der S. äußerst charakteristisch. Bei der schwachen Essigsäure steigt die molekulare Leitfähigkeit beim Zusatz von Alkali stetig an, in den verdünnteren Lsgg. dagegen durchläuft es erst ein Minimum und steigt dann an. Bei der etwas stärkeren Ameisensäure ist dieses Minimum bei allen Konzentrationen schärfer ausgeprägt als bei der Essigsäure. Bei den mittelstarken SS. finden sich die Minima schon bei den konz. Lsgg., in den verdünnteren dagegen nimmt die *Leitfähigkeit* mit wachsendem Alkaligehalt dauernd ab. Das Gleiche gilt bei der stärksten Trichloressigsäure in allen Verdünnungen. Die theoretische Deutung der Versuchsergebnisse soll später gegeben werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 701—6. 16/10. [28/9.] Padua. Inst. für allgemeine Chem. der Univ.)  
SACKUR.

G. Bruni und A. Aita, *Beiträge zum Studium der Salzbildung vom physikalisch-chemischen Standpunkt.* Der Inhalt dieser Arbeit ist mit dem der vorst. Arbeit identisch. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 295—303. Padua.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

Boleslas Bronislawski, *Beitrag zum Studium der elektrischen Leitfähigkeit.* Die Arbeit ist physikalischen Inhalts und beschäftigt sich mit den Beziehungen zwischen *elektromagnetischen Wellen und der Leitfähigkeit* der Körper, welche der Einw. dieser Wellen unterworfen sind. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 708—32. 15/10. [1/8.\*] Lüttich.)  
HENLE.

G. Rümelin, *Über die Wiedervereinigung von Gasionen.* Die Methoden zur Best. des Koeffizienten der Wiedervereinigung von Gasionen u. ihre Fehlerquellen werden durchgesprochen. Der Vf. arbeitet eine Bestimmungsmethode aus, die auf dem Ansteigen der Ionenkonzentration nach dem Einsetzen der ionisierenden Wrkg. beruht. Die zur Zeit  $t = 0$  vorhandenen Ionen müssen durch eine hinreichende Potentialdifferenz schnell entfernt werden. Von  $t = 0$  bis  $t_1$  möge der Ionisator wirken, worauf man die Ionen durch eine  $t_2$  Sekunden wirkende Potentialdifferenz gegen eine Auffangsscheibe treibt. Bezüglich der Versuchsanordnung und der notwendigen Korrekturen muß auf das Original verwiesen werden.  $t_1$  und  $t_2$  stehen dabei in einem konstanten Verhältnis; ihre absoluten Werte werden variiert. Trockene staubfreie Luft wird durch  $\alpha$ -Strahlen von  $\text{RaBr}_3$ , durch  $\beta$ - +  $\gamma$ -Strahlen derselben Quelle oder durch Uranstrahlen ionisiert. Die Resultate werden graphisch dargestellt. Der Befund steht nur teilweise mit den Anschauungen des Vfs. im Einklang; die beobachteten Ströme sind stets zu klein. Vielleicht treten bei den

Verss. (namentlich bei der Ionisation durch  $\alpha$ -Strahlen) halbdissoziierte Molekeln auf, die erst unter Mitwirkung sehr starker elektrischer Felder in Ionen zerfallen. (Physikal. Ztschr. 9. 657—61. 15/10. [7/9.] Freiburg i. Br. Physikalisches Institut.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Edouard Salles, *Untersuchungen über die Diffusion gasförmiger Ionen*. Vf. stellt Verss. über die Diffusion elektrisch geladener Gase bei ihrem Durchgang durch Metallröhren, mit deren entgegengesetzter Ladung sich die Gasionen neutralisieren können, an. Er findet nach einer eingehend angegebenen Methode folgende Werte:

Metalle:	Diffusionskoeffizient:	
	für + Ionen	für — Ionen
Neusilber . . . . .	0,031	0,041
Messing . . . . .	0,031	0,041
Stahl . . . . .	0,032	0,043

Die Verss. werden mit trockenen Gasen bei verschiedenen Drucken fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 627—29. [12/10.\*]) LÖB.

Jean Perrin, *Größe der Moleküle und Ladung des Elektrons*. Die Methode der Berechnung gründet sich auf die vom Vf. festgestellte Tatsache, daß die Korpuskeln einer verd. Emulsion sich wie Moleküle von gleicher Masse verhalten und den Gasgesetzen gehorchen. Die hieraus sich ergebende Ableitung der Formel entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. So findet er für die Zahl der Moleküle eines Mols  $N = 71 \times 10^{23}$ ; für die elektrische Ladung eines Elektrons  $e = 4,1 \times 10^{-10}$  und für die Konstante der Molekularenergie  $\alpha = 1,7 \times 10^{-16}$  (elektrostatische Einheiten C. G. S.) Die Masse eines Sauerstoffmoleküls ist  $0,45 \times 10^{-23}$  g, die eines Wasserstoffmoleküls  $1,4 \times 10^{-24}$ , die eines Elektrons  $0,75 \times 10^{-27}$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 594—96. [5/10.\*]) LÖB.

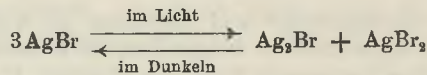
E. Aschkinass, *Wirkungsbereich und Absorption der  $\alpha$ -Strahlen*. Mit einem Anhang: *Über die von den  $\alpha$ -Strahlen erzeugte Sekundärstrahlung*. Bekanntlich verlieren die  $\alpha$ -Strahlen ihre ionisierende Kraft, die Fähigkeit Fluoreszenz zu erregen und auf die photographische Platte zu wirken, wenn ihre Geschwindigkeit auf  $0,82 \cdot 10^9$  cm gesunken ist.

Es entsteht nun die Frage, ob diese langsamen  $\alpha$ -Strahlen nur ihre spezifische Wirkungsfähigkeit verloren haben oder überhaupt nicht mehr die Materie zu durchdringen vermögen. Zur Entscheidung sollte bestimmt werden, ob die  $\alpha$ -Strahlen nach dem Durchlaufen ihres Wirkungsbereiches noch eine positive Ladung transportieren und einen isolierten Körper aufzuladen imstande sind. Als Strahlungsquelle diente Polonium, zur Hemmung der Geschwindigkeit Schichten von Aluminiumfolie. Es wurde die Ladung bestimmt, die ein im vollständigen Vakuum befindlicher Körper nach einer bestimmten Zeit (10 Min.) bei Bestrahlung mit den durch das Al hindurchgegangenen  $\alpha$ -Strahlen annahm. War die Al-Schicht geringer als der Wirkungsbereich der  $\alpha$ -Strahlen, so blieb die Ladungsgeschwindigkeit ungeändert. Es tritt also beim Durchgang der Strahlen durch das Al nur eine Verlangsamung, aber keine Absorption ein. War die Schicht dagegen dicker, so wurde auch keine Aufladung mehr beobachtet. Man kommt also zu dem Resultat, daß  $\alpha$ -Strahlen, deren Geschwindigkeit unter eine gewisse Grenze gesunken ist, nicht mehr Materie zu durchdringen vermögen.

Bei den eben beschriebenen Verss. befand sich das Strahlenbündel unter dem Einfluß eines Magnetfeldes, das die Sekundärstrahlen ablenken sollte. War das Magnetfeld ausgeschaltet, so nahm der Auffänger keine positive, sondern eine

negative Ladung an, die beweist, daß die negative Strahlung des *Poloniums* größer ist als die positive. Bei Bedeckung des *Poloniums* mit Al jedoch wird diese negative Strahlung absorbiert, und nur die positive kommt zur Geltung. Bei geringen Schichtdicken tritt durch den Magneten eine Verstärkung der positiven Aufladung, bei dickeren Schichten dagegen eine Schwächung auf. Diese Erscheinungen bewiesen die Existenz einer negativen Sekundärstrahlung, die vom Auffänger ausgeht, leicht ablenkbar ist und durch das Magnetfeld auf den Auffänger zurückgebogen wird. (Ann. der Physik [4] 27. 377—90. 15/10. [11/8.] Berlin. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

**B. L. Vanzetti**, *Katalytische Reaktionen und photochemische Gleichgewichte*. Der Vf. will durch einfache Experimente eine Entscheidung darüber versuchen, ob die *Katalyse* auf einer Art Strahlung oder der B. von Zwischenprodd. beruht. Er untersucht, ob ein Katalysator auch eine Fernwirkung ausüben kann. *Knallgas* wird der Wrkg. von *Platinschwarz* ausgesetzt, das sich in Häutchen aus Gelatine, Kollodium oder ganz dünn geblasenem Glas befindet. Nur im letzteren Fall tritt keine Wrkg. ein; falls das Pt in Gelatine oder Kollodium gehüllt ist, tritt eine sehr langsame Wrkg. ein. Das Gas scheint durch die Haut zum Pt zu diffundieren u. beim Kontakt zu reagieren. Für Absorption und nachherige Rk. spricht auch der Umstand, daß die katalysierte Menge dem jeweiligen Druck proportional ist. — Bringt man platinierete Platinbleche in  $\frac{1}{2}$ —1 mm Entfernung über photographischen Platten an, so erhält man eine negative Wrkg., indem der leichte Schleier, der vorher auf der Platte erzeugt war, aufgehoben wird. Es handelt sich um eine reine Oberflächenwirkung, die nur sehr langsam in das Innere der Schicht dringt. Andere *Metalle* zeigen eine positive Wrkg. Es ergibt sich folgende Reihenfolge: (+) Cd, Zn, Al, Pb, Fe . . . Cu, Sn, Ag, Pd, Ir, Ni, Au, Pt (—); d. h. Cd hat die stärkste, Fe die schwächste positive, Cu die schwächste, Pt die stärkste negative Wrkg. das Pt katalysiert also in dem System:



die im Dunkeln verlaufende Rk., und zwar hat man es mit einer Fernwirkung zu tun. Die Fernwirkung scheint indirekt zu sein; es wird sich um die Zwischenwirkung einer vom Pt gebildeten Substanz handeln. Die Rk. tritt in feuchter Luft nicht ein u. wird sehr diffus, wenn der Zwischenraum zwischen Pt u. Platte so groß wird, daß die Luft dazwischen zirkulieren kann. Ist der Zwischenraum sehr klein, so tritt die Rk. nur an den Rändern des Bleches auf. Platinschwarz wirkt etwas stärker als blankes Pt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 285—88. 20/9.\* Mailand. Lab. f. organ. Chem. der landwirtschaftlichen Hochschule.)

W. A. ROTH-Greifswald.

## Anorganische Chemie.

**Sir William Ramsay**, *Der Prozentgehalt an Edelgasen in der Atmosphäre. Eine Berichtigung früherer Berechnungen*. (Vgl. auch S. 1436.) Der Gewichtsgehalt an Krypton u. Xenon beträgt: für *Krypton* 0,028% u. nicht 0,0028% (Proc. Royal Soc. London 71. 426; C. 1903. I. 1069); der Gehalt an *Xenon* in Gewichtsprozenten nicht 0,0005%, sondern 0,005%. Ebenso sind für Helium u. Neon folgende Rechenfehler einer früherer Arbeit (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 79. 113; C. 1905. II. 98) zu berichtigen: In gasförmiger Luft beträgt der Gehalt an *Helium* nicht

0,000 000 56% Gewichtsprozente und 0,000 004 Volumprozente, sondern 0,000 056 Gewichts- u. 0,000 40 Volumprozente. Der Gehalt an Neon beträgt nicht 0,000 0086 Gewichts- und 0,000 0123 Volumprozente, sondern 0,000 86 Gewichts- und 0,001 23 Volumprozente. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **80**. 599. 20, 6. [4/5.\*]) BRILL.

**E. Briner** und **E. Durand**, *Über die Nichtexistenz eines polymeren Chlors*. KELLNER hat nachgewiesen (Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 500; C. **1902**. II. 628), daß Chlor nach der Einw. der dunklen elektrischen Entladung aktivere Eigenschaften besitzt als vorher. Es besteht die Möglichkeit, daß sich ebenso wie bei der Ozonisierung des Sauerstoffs eine polymere Modifikation bildet. Um diese nachzuweisen, wurde Chlor dicht über seinem F. in einem Bade von fl. Ammoniak der Einw. der elektrischen Entladung ausgesetzt. Würde sich eine polymere Modifikation bilden, so müßte diese sich kondensieren, da sie einen höheren F. besitzen müßte, und es müßte eine Druckabnahme eintreten. An einem angeschlossenen Schwefelsäuremanometer hätte man diese Kondensation beobachten müssen, falls auch nur  $\frac{1}{3000}$  des behandelten Gases sich umgewandelt hätte. Da keine Druckabnahme beobachtet wurde, scheint keine Polymerisation einzutreten. Wahrscheinlich ist die Erhöhung der Aktivität auf die Beimengung von Sauerstoff und die B. von Ozon oder Chloroxyden zurückzuführen. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 706—7. 16/10. [24, 9.] Genf. Lab. für theor. und techn. Chem. der Univ.) SACKUR.

**W. P. A. Jonker**, *Sublimation von Arsen*. Durch Erhitzen von Arsen in einem offenen Rohr unter Zuhilfenahme eines Thermoelements wurde die Sublimationstemp. des As bei 760 mm Druck bestimmt. Dieselbe beträgt 616°. (Chemisch Weekblad **5**. 783—85. 24/10. Goes.) HENLE.

**Otto N. Witt**, *Zur Herleitung des Namens Pottasche*. Der Vf. macht auf die außerordentliche Bedeutung dieses Prod. für das Gewerbe vergangener Zeiten aufmerksam (Seifensiederei, Glasindustrie etc.). Der Name *Pottasche* dürfte sich daherleiten, daß im Mittelalter in jedem Haushalt über dem offenen Feuer der brodelnde Topf oder „Pott“ für die Zubereitung der Nahrung hing und die beim steten Nachlegen von Holz sich anhäufende, darunter liegende Asche von Zeit zu Zeit entfernt werden mußte, wobei man sie sogleich in das zur Auslaugung, zur Herst der Lange für das Scheuern und Waschen, aufgestellte Faß warf. Diese Erklärung erscheint natürlicher als die von v. LIPPMANN (S. 1409) gegebene. (Chem.-Ztg. **32**. 1029. 21/10.) BLOCH.

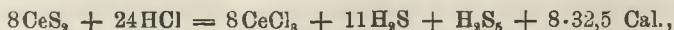
**H. Reisenegger**, *Zur Herleitung des Namens Pottasche*. (Vgl. das vorstehende Referat.) In einem Lexikon von 1741 findet sich folgende Angabe: . . . daß Pottasche, cineres clavellati etc., welches bald anfangs aus den Tauben oder Clavellis derjenigen Fässer und Potten, worinnen die Wayd-Asche kommt, gemacht, und derowegen Cineres Clavellati und Pottasche genennet worden. Weil auch dieses Salz aus denen zu Aschen verbrannten Fässern ausgelauget, und nachmahlen in großen Kesseln abgesotten wird, heißen es einige auch Kesselasche . . . (Chem.-Ztg. **32**. 1071. 31/10. [23/10.] Höchst a. M.) BLOCH.

**Wilhelm Biltz**, *Über die Sulfide der seltenen Erden*. 1. Mitteilung. *Über Cersulfide und ihre Existenzgebiete*. Von Sulfiden der seltenen Erden sind mit Sicherheit nur die Sesquisulfide,  $M_2S_3$ , bekannt. Dem Vf. ist es gelungen, auch die Disulfide zu finden und zu charakterisieren und er beschreibt nun das rein erhaltene, bereits von BERZELIUS vermutete Cerdisulfid und dessen Überführung in Cersesquisulfid. Zur Darst. von Cersesquisulfid ist mit Sterba immer volle Rotglut nötig und

das erhaltene Sulfid ist entgegen MUTHMANN u. STÜTZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3413; C. 1900. I. 94) nicht braunschwarz bis schwarz, sondern rot, zwischen mennige- und zinnoberrot. Bei Temp. der beginnenden Rotglut und darunter gelangt man bei hinreichend langer Schwefelung zu *Cerdisulfid*. Zu der Darst. des Disulfids erhitzt man umkrystallisiertes und bei 450° entwässertes Cerosulfat im Verbrennungsröhr (Gas- oder Heräusofen) in trockenem H<sub>2</sub>S langsam bis 580–600° so lange, bis das richtige Gewicht erreicht ist und das Präparat eine sulfatfreie Lsg. in HCl gibt (am besten vollständige Analyse). Es ist ein undeutlich krystallinisches, dunkelgelbbraunes Pulver, ziemlich beständig gegen Luft und k. W., löst sich in verd. Essigsäure, HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell unter H<sub>2</sub>S-Entw. und S-Abscheidung; stärkere HCl (17,7%) löst schon in der Kälte glatt; es entstehen hierbei Tröpfchen, Geruch nach Wasserstoffpersulfid, nach mehreren Stunden tritt stärkere Trübung und S-Abscheidung ein. Zur Analyse wurde der H<sub>2</sub>S im H- oder CO<sub>2</sub>-Strom in  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. übergetrieben, im Rückstand der abfiltrirte Polysulfidschwefel durch Trocknen bei 80° und Verflüchtigung beim Glühen bestimmt, das Cer aus dem Filtrat des Polysulfidschwefels mit NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder mit Oxalsäure gefällt u. als Oxyd gewogen. Die B. des Disulfids, Ce<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, erfolgt über ein leichteres *Ceroxysulfid* und ein zweites Oxysulfid der annähernden Formel Ce<sub>2</sub>S<sub>3,5</sub>O·S von gleichem Gewicht wie Ce<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Cerdisulfid ist nicht als Analogon des vom vierwertigen Cer abgeleiteten Cerdioxyd aufzufassen, sondern als Polysulfid, Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>·S. Dafür spricht die B. von *Wasserstoffpersulfid* und die Verwandtschaft mit dem Disulfid des nie vierwertigen La. Das *Lanthandisulfid*, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>·S, ist sattgelb und liefert mit 17%ig. HCl ebenfalls Wasserstoffpersulfid.

*Cersesquisulfid* erhielt der Vf. nach MUTHMANN u. STÜTZEL aus Cersulfat oder auch aus Cerdisulfid im H<sub>2</sub>S-Strom bei 750–800°; es gibt mit verd. SS. ohne wesentliche S-Abscheidung eine sulfatfreie Lsg. Die Entschwefelung des Ce<sub>2</sub>S<sub>4</sub> zu Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> führt zu einem vollständigen heterogenen Gleichgewicht. Das Diagramm Temperatur : Gewichtsabnahme (im langsamen H<sub>2</sub>S-Strome) ergab die Zersetzungstemp. des CeS<sub>2</sub> innerhals eines Intervalles von 710–730°, Mittelwert 720°. Parallel der Gewichtsabnahme im Zersetzungsintervall geht der Farbenumschlag von gelbbraun zu rot. Zwischen 900–1000° wird die Farbe mehr violettrot, zwischen 1000 bis 1350° grau bis schwarz, das Pulver sintert u. schwindet im Volumen auf ca.  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen. Zwischen 1400–1500° schm. das Sesquisulfid (kleine Substanzproben im N-Strom, vgl. S. 1094) unter Zers. zu einem schwarzen, als Pulver dunkelroten Prod.; es ist unrein, da es beim Schmelzen mit dem Gefäßmaterial reagiert. In einer reinen H- oder N-Atmosphäre scheint es bei Rotglut u. darüber stabil zu sein. Die Zers. von CeS<sub>2</sub> in Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> unterhalb der Zersetzungstemp. 720° ist reversibel; ein durch Entschwefeln im H-Strom bei niedrigerer Temp. bereitetes fein verteiltes Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nimmt den entzogenen S als Polysulfidschwefel wieder weitgehend auf und die dunkelbraune Substanz wird wieder hellbraun.

Die Anwendung des NERNSTschen Wärmetheorems (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397) auf das heterogene Gleichgewicht ergibt die Gleichung:  $\log 0,0217 = -\frac{48\,500}{4,57T} + 1,75 \log T + 3,793^\circ$  ( $T = 1066^\circ$ ). Die Lösungswärme des Cerdisulfids, CeS<sub>2</sub>, in HCl (17,7%) ergab bei 16° 32500, und gilt nach dem Vf. für die Gleichung:

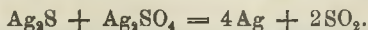


die des Cersesquisulfids, CeS<sub>1,5</sub>, 37800, das braune, durch Entschwefeln von CeS<sub>2</sub> im H-Strom bei 400° erhaltene Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> liefert 39500; die Verdampfungswärme des S 2S = S<sub>2</sub> – 29,9 Cal., die Dissoziationswärme des CeS<sub>2</sub> bei Abscheidung eines Mols gasförmigem S der Formel S<sub>2</sub> 4CeS<sub>2</sub> = 2CeS<sub>3</sub> + S<sub>2</sub> – 48,5 Cal.; der S-Partialdruck

bei der Zersetzungstemp. ( $720^{\circ}$ ;  $T = 993^{\circ}$ ) ist 0,0217 Atmosphären. Da der gefundene Wert  $720^{\circ}$  betrug, ist die Anwendbarkeit des NEERNSTschen Theorems auf dieses Sulfidgleichgewicht erwiesen. — Oberhalb  $985^{\circ}$  ( $p = 1$ ) würde  $\text{CeS}_2$  unter S-Dampf von gewöhnlichem Druck zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3341—50. 24/10. [1/10.] Chem. Lab. d. Bergakademie Clausthal.)

BLOCH.

O. Sackur, *Die Reaktion zwischen Silbersulfid und Silbersulfat. Ein Verfahren zur Herstellung eines dunkel gefärbten Glases.* Ein Gemisch von Silbersulfid und -sulfat zers. sich beim Erhitzen auf  $300^{\circ}$  und darüber nach der Gleichung:



Jeder Temp. muß ein bestimmter Dissoziationsdruck von Schwefeldioxyd entsprechen. Oberhalb  $365^{\circ}$  ist die Reaktionsmasse geschmolzen, dann muß der Dissoziationsdruck auch von den Mengenverhältnissen, bezw. Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer abhängen. Zur Messung des Gleichgewichtsdruckes, der bei allen Temp., bei denen die Rk. mit merklicher Geschwindigkeit eintritt, weit über eine Atmosphäre beträgt, sollte ein zwischen 2 Quecksilberfäden in einer Capillare eingeschlossenes Luftvolumen dienen. Das Reaktionsgemisch selbst wurde in einer kleinen Kugel in einem Widerstandsafen, die herausragende Capillare in einem Bade von Anilindampf erhitzt, um eine Kondensation von  $\text{SO}_2$  zu verhüten. Es gelang nicht, wirkliche Gleichgewichte zu erhalten. Die stets sehr langsam verlaufende Rk. kam zwar immer allmählich zum Stillstand, aber jedesmal bei einem anderen Druck, der bei Abkühlung nicht wieder abnahm. Offenbar wird die Rk. infolge einer Umhüllung des Reaktionsgemisches durch metallisches Silber gehemmt. Jedenfalls beträgt der Gleichgewichtsdruck bei  $300^{\circ}$  weit über 10 Atm. Nach dem NEERNSTschen Wärmetheorem berechnet sich bei  $327^{\circ}$  ein Gleichgewichtsdruck von 550 Atm.

In Gefäßen von weichem Glas tritt während der Rk. eine Braun-, bezw. Rotbraunfärbung des Glases ein (DRP. 197663; C. 1908. I. 1817). Dieses Glas absorbiert die blauen und grünblauen Strahlen des Spektrums nahezu vollständig, die grüngelben weniger, und besitzt ein deutliches Leitvermögen für den elektrischen Strom. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3356—59. 24/10. [6/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

Johanna Maas und J. Sand, *Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1500. 1861; C. 1908. I. 2083 u. II. 149.) Mit Rücksicht auf ROSENHEIM, GARFUNKEL (S. 672), die für die einfachsten Salze der gelben Reihe die Formulierung  $\text{Mo}^{\text{III}}(\text{SCN})_6\text{B}_3$  aufstellen, haben Vf. namentlich das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz sorgfältig neu hergestellt und analysiert. Sie haben dabei ihre früheren Angaben, wonach diese beiden Salze, ebenso wie die zwei Acetate, 1 Mol. W. auf 1 Molybdänatom in fester Bindung enthalten, durchaus bestätigt gefunden. Aus einer Zusammenstellung des gesamten, über dieses Salz vorhandenen Analysenmaterials ist die Formulierung  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu folgern. Die von ROSENHEIM u. GARFUNKEL analysierten Präparate dürften etwas feucht und chlorkaliumhaltig gewesen sein.

Da das Trikaliumhexarhodanatosalz dem KCl in der Löslichkeit ziemlich nahe steht, geht bei dem erforderlichen Auswaschen viel Substanz verloren. Nach den gemachten Erfahrungen nimmt das gelbe Ammoniumsalz A. und Propylalkohol leicht in den Molekülverband auf; es ist möglich, daß auch beim K-Salz durch Aufnahme von Alkoholmolekülen Verbb. niedrigeren Molekulargewichts entstehen, welche die Werte von S u. K bei CHILESOTTI, der aus A. umkrystallisierte, erklären. — Von den vier Wassermolekülen, welche das Ammoniumsalz enthält, entweichen im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur 3 Moleküle, was in Bestätigung früherer Angaben, zu

der Formel  $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$  führt. Zur Analyse wurde aus konz., wss. Lsg. mit wenig starker  $\text{HCl}$  umgefällt, mit k. W. gewaschen und, nach dem Abpressen auf Ton, ca. 10 Stdn. an der Luft getrocknet. — Die durch Analyse festgestellte verschiedene Zus. von K-Salz,  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4$ -Salz,  $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , wird durch die von STEINMETZ ausgeführte krystallographische Unters. bestätigt; die beiden Salze sind nicht isomorph; das K-Salz kristallisiert in rhombischen, pseudohexagonalen Drillingen, das  $\text{NH}_4$ -Salz sehr wahrscheinlich hexagonal. Dagegen sind die drei Essigsäureverb.  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  u.  $\text{Cr}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  vollkommen isomorph.

Die Verschiedenheit in der Formulierung des Zinkamminsalzes,  $\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}\text{Zn}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_{11}$  [nach ROSENHEIM, GARFUNKEL,  $\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_{12}$ ], kann erklärt werden durch die verschiedene Art der Trocknung der Analysesubstanz. Vf. haben den N nach DUMAS bestimmt, weil beim Destillieren der Substanz mit Lauge für  $\text{NH}_3$  zu hohe Werte gefunden werden; selbst sicher  $\text{NH}_3$ -freie Rhodanide liefern beim Kochen mit Lauge  $\text{NH}_3$  durch Verseifung von Rhodangruppen. — Beim Thalliumsalz ließ sich die Einheitlichkeit infolge seiner flockigen, bezw. sehr feinpulverigen Beschaffenheit u. Mk. nicht feststellen; zudem ist Rhodanthallium so wl., daß es leicht dem TI-Salz der Molybdänrhodanatoreihe beigemischt sein kann. — K- und  $\text{NH}_4$ -Salz enthalten also, wie die beiden Essigsäureverb. auf 1 Mo noch 1 Mol. W., das im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht oder nur äußerst langsam entweicht. Es ist möglich, daß das TI-Salz wasserfrei auftritt. — Löst man das grüne Chromchloridhydrat,  $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in wenig W., versetzt mit der konz., wss. Lsg. von Rhodanammonium, gibt einen kleinen Überschuß Eg. zu u. erhitzt zum Sieden, so erhält man beim Abkühlen die *Essigsäureverb. des Chromihexarhodanatoammoniums*,  $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ ; rotviolette, rhombische Nadeln; größere Kristalle haben fast schwarze Oberflächenfarbe mit Metallglanz und ähneln dem Magnetit. — Die Tatsache, daß die Substanz mit dem Mo-Salz,  $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ , isomorph ist, läßt indirekt auf dreiwertiges Mo in den gelben Molybdänrhodanverb. schließen. — Das Verhältnis von 1 Mol. Essigsäure u. 3 Mol. Ammoniak auf 1 Atom Cr folgt aus der Titration nach der Leitfähigkeitsmethode, die bei  $0^\circ$  ausgeführt wurde. Auch hierbei zeigt die Verb. volle Übereinstimmung mit dem entsprechenden Mo Salz, was wiederum die Dreiwertigkeit des Mo in den gelben Rhodaniden beweist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 3367—76. 24/10. [1/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

JOST.

## Organische Chemie.

**Ad. Grün** und **F. Bockisch**, *Komplexverbindungen mehrwertiger Alkohole. (Eine Klasse cyclischer Metallkomplexsalze.)* 1,2-Glykole und Glycerin zeigen eine ausgesprochene Tendenz zur Vereinigung mit Metallsalzen; die als fünfgliedrige cyclische Metallkomplexsalze aufzufassenden Verb. gehören zu einer Klasse, in die sich voraussichtlich zahlreiche bekannte Körper werden einreihen lassen (Saccharate). Äthylenglykol verdrängt direkt W. aus den kristallwasserhaltigen Cu-, Co-, Ni- u. Cr-Salzen [je 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  durch 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ]. Da maximal drei Glykolmoleküle angelagert werden, so nimmt jede OH-Gruppe eine Koordinationsstelle ein unter B. eines Triglykolmetallkations; die Koordinationsformel (I.) zeigt deutlich die Analogie mit den komplexen Äthylendiaminverb. Auch Chromchlorid gibt eine Verb. vom Grenztypus (II.). Bei Propylenglykol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2$ ,  $\alpha$ -Monochlorhydrin,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2$ , und  $\alpha$ -Monomethylin,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2$ , ist die



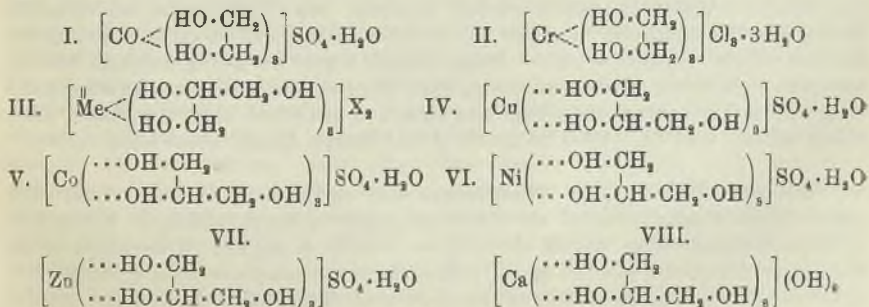
Tendenz zur Komplexbildung teils abgeschwächt, teils verstärkt; *Glycerin* besitzt die ausgeprägteste Neigung zur Addition an Metall.

Die Sulfate von Co, Ni, Zn und selbst Cu addieren 3 Mol. *Glycerin* unter B. von Glycerinaten (III.). Diese Glycerinate sind noch beständiger als die Glykolderivate und weit stabiler als die Additionsprodd. der einwertigen Alkohole; aus wss. Lsg. werden sie durch A., zum Teil unverändert gefällt. Es hat sich gezeigt, daß das *Glycerin* den Glykolen koordinativ gleichwertig ist; nur je 2 Hydroxyle betätigen Nebenvalenzen, und zwar wohl 2 benachbarte, weil in diesem Falle der beständigere Fünfring geschlossen wird. Ein Vergleich von Propylenglykol mit *Glycerin*, Chlorhydrin und  $\alpha$ -Oxalkylderivaten zeigt, daß negative Substituenten die Nebenvalenz des benachbarten sekundären Hydroxyls verstärken. Die besondere Beständigkeit der Glycerinate ist daraus ersichtlich, daß  $\text{CuSO}_4$  nur mit *Glycerin* ein Komplexsalz vom Grenztypus  $[\text{Cu} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2]_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gibt. In der Farbe weichen die Glycerinate von den entsprechenden Hydraten nicht wesentlich ab; Ringschluß durch zwei Nebenvalenzen übt also keinen Einfluß auf die Farbe. Wird dagegen der Ring durch eine Nebenvalenz geschlossen, so erfolgt die bekannte charakteristische Farbänderung. — Bei der *Titration der Borsäure in Ggw. von Glycerin* entstehen gleichfalls Glycerinate; aus der Lsg. von Li-Borat in *Glycerin* erhält man durch  $\text{AgNO}_3$  die Verb.  $\text{AgBO}_2 + 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ ; bei der Titration der Borsäure entstehen also nicht Glyceroborate, sondern Komplexsalze der Metaborate mit *Glycerin*.

*Diglykolkupfersulfat*,  $\text{CuSO}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Erwärmen von fein gepulvertem  $\text{CuSO}_4$  mit Äthylenglykol u. eintägiges Stehenlassen; kleine, hellblaue Nadeln; schm. zu einer klaren, blauen Fl., die bei höherer Temp. brennbare Dämpfe ausstößt und  $\text{Cu}_2\text{O}$  abscheidet; sl. in W. und A. Bei  $60^\circ$  verliert die Substanz bereits 25% ihres Gewichts (enthält nur 11,3% W.); bei längerem Erhitzen auf  $125^\circ$  entweicht 1 Mol. W. u. sämtliches Glykol, letzteres als *Äthylenoxyd*. — *Triglykolkobaltsulfat* (I.), durch Digerieren von  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit Äthylenglykol; kleine, rote Kryställchen bei raschem Krystallisieren aus Methylalkohol und absol. Ä. bei  $0^\circ$ ; sehr hygroskopisch; sl. in W., A. und Glykol; die wss. Lsg. zers. sich schnell; auch größere Mengen A. spalten in die Komponenten; zers. sich schon bei  $80^\circ$  unter Äthylenoxydbildung. — Löst man Na in reinem Methylalkohol, setzt  $\alpha$ -Monochlorhydrin in Methylalkohol hinzu und kocht kurze Zeit, so erhält man *Glycerinmonomethyläther* ( $\alpha$ -Monomethylin),  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ; farblose, angenehm ätherisch riechende Fl., dünnflüssiger als *Glycerin*; Kp.<sub>15</sub>  $115-120^\circ$ ; Kp.<sub>733</sub>  $196^\circ$ ; ll. in W. u. A.; weniger l. in Ä.; ziemlich hygroskopisch. Die Rk. mit rauchender HJ (im App. von ZEISEL) verläuft nach:



und ist analytisch anwendbar.



*Dimethylkobaltosulfat*,  $\text{CoSO}_4 + 2\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2$ , entsteht, wenn man krystallisiertes  $\text{CoSO}_4$  mit  $\alpha$ -Monomethylin in der Kälte innig verrührt und 8 Tage im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  stehen läßt; sehr hygroskopisch; zerfließt an der Luft, sowie bei höherer Temp.; sl. in A.; unl. in Ä.; W. fällt blaue Flocken von basischem Co-Salz. — *Triglycerincuprisulfat* (IV.), durch Erhitzen von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit trockenem Glycerin; ist nicht krystallisiert zu erhalten; die trockene Substanz ist bei tiefer Temp. glasartig hart und bildet sonst eine klare, blaue M. von der Konsistenz schwach erwärmten Kolophoniums; wl. in k. W. mit saurer Rk. u. unter Abscheidung von basischem Salz. Die Lsg. ist nicht so beständig wie die des Ni- und Co-Salzes; immerhin bleibt der Komplex zum Teil unverändert; die Verb. ist wl. in Pyridin, Glycerin, A.; unl. in Ä.; ll. in  $\text{NH}_3$  und Alkalien. — In gleicher Weise wird das *Triglycerinkobaltosulfat* (V.) aus  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  u. Glycerin dargestellt; rote, gelatinöse M., die beim Erwärmen schm.; ll. in W., b. Glycerin; unl. in A., Ä., Aceton; l. in SS.; aus der wss. Lsg. wird durch A. das unveränderte Komplexsalz wieder gefällt.

*Triglycerinnickelosulfat* (VI.), aus krystallisiertem  $\text{NiSO}_4$  und Glycerin; bildet nach dem Trocknen bei  $105^\circ$  ein undurchsichtiges, smaragdgrünes Glas; sehr hygroskopisch, aber außerordentlich beständig; ll. in h., wl. in k. W.; unl. in Ä., Aceton, A.; l. in SS. Die wss. Lsg. scheidet auch nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen auf A.-Zusatz das unveränderte Glycerinat ab; selbst beim Erwärmen wird der Komplex nur allmählich zers.  $\text{NaOH}$  fällt einen grünen Nd., der aber durch Br nicht in schwarzes Nickeloxyd übergeführt wird; durch  $\text{BaCl}_2$  wird dagegen sofort  $\text{H}_2\text{SO}_4$  quantitativ niedergeschlagen. Beim Verreiben der Substanz mit konz.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. und Fällen des Filtrats mit A. erhält man das Chlorid der Reihe, das in Farbe u. Konsistenz dem Sulfat sehr ähnlich ist. — Das *Triglycerinsinksulfat* (VII.), bildet sich in gleicher Weise und ebenso leicht wie die analogen Verbb.; amorphe, rein weiße M. (nicht rein); beim Erwärmen mit A. erfolgt leicht Zers. unter Abscheidung von entwässertem  $\text{ZnSO}_4$ ; der Komplex ist also viel weniger beständig. — Digeriert man frisch gefälltes Calciumhydroxyd, das nur Spuren Carbonat enthält, mit trockenem Glycerin, saugt ab, verd. das Filtrat mit Methylalkohol und fällt durch Aceton, so erhält man *Triglycerincalciumhydroxyd* (VIII.); gelbstichigweiße, körnige Kryställchen aus Methylalkohol + Aceton im Vakuum über  $\text{KOH}$ ; sehr hygroskopisch; zieht begierig  $\text{CO}_2$  an; zerfließt an der Luft in wenigen Minuten; sl. in W. mit stark alkal. Rk.; weniger l. in Methyl- und Äthylalkohol; unl. in Ä. und Aceton; bräunt sich beim Erwärmen unter Zers. Auch die Lsgg. in A. reagieren alkal.

Zur Darst. des *Komplexsalzes*  $\text{AgBO}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2$  verreibt man Borsäure mit Glycerin und Lithiumcarbonat, verd. mit absol. A. und versetzt mit  $\text{AgNO}_3$  in A. + W.; hellgelbe, undeutliche Krystalle aus A. (kolloidale Lsg.) im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; Ausbeute fast quantitativ; ll. in  $\text{NH}_3$ ; W. scheidet Flocken von Silberoxyd und von Ag ab. — Vers., welche über die *Einw. von Jodwasserstoffsäure auf 1,2-Glykole* angestellt wurden, ergaben, daß Glykol unter den üblichen Bedingungen (ZEISEL) nur ungefähr zur Hälfte in Äthyljodid übergeht, während der Rest zu *Athan* reduziert wird. — *Propylenglykol* ergab bei 2-stdg. Erhitzen mit HJ das gleiche Resultat, obwohl in diesem Falle die quantitative B. von Isopropyljodid wahrscheinlicher schien; diese Rkk. sind demnach analytisch nicht brauchbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3465—78. 24/10. [1/10.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

Wilhelm Melzer, *Über Siliconsäuren und einige ihrer Derivate*. Läßt man 1 Mol. *Magnesiumhalogenalkyl* auf 1 Mol. *Siliciumtetrachlorid* wirken, so bilden sich Siliciumalkyltrichloride:  $\text{RMgX} + \text{SiCl}_4 = \text{RSiCl}_3 + \text{MgXCl}$  (R = Alkyl, X = Halogen). Durch W. werden diese Trichloride in die entsprechenden Siliconsäuren,  $\text{RSiOOH}$ , durch Alkohol in Orthosiliconsäureester,  $\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , übergeführt. Beim

Arbeiten, besonders mit den Chloriden, ist jede Spur Feuchtigkeit fernzuhalten; einige der Verb. mußten mit Bleichromat verbrannt werden. — *Siliciumpropyltrichlorid*,  $C_3H_7 \cdot SiCl_3$ , durch langsames Hinzufügen von n-Propylmagnesiumbromid in Ä. zu einer Lsg. von  $SiCl_4$  in Ä. und 3-stdg. Erwärmen; wasserhelle, stechend riechende Fl., die an der Luft stark raucht; Kp. 123—125°. — Durch Eintropfenlassen in Eiswasser erhält man daraus *Silicobuttersäure* (*Propylsiliconsäure*),  $C_3H_7 \cdot SiOOH$ ; weiße, amorphe, unschmelzbare Substanz; unl. (wahrscheinlich durch eine geringe Menge Kieselsäure verunreinigt). — Behandelt man das Siliciumpropyltrichlorid mit A., dem durch Erhitzen mit Orthokieselsäureester jede Spur Feuchtigkeit entzogen wurde, und erwärmt nach beendeter Rk., so resultiert nach Abdestillieren des A. *Orthosilicobuttersäureäthylester*,  $C_6H_7 \cdot Si(OC_2H_5)_3$ ; Fl. von angenehmem, aromatischem Geruch; Kp. 177—179°; D. 0,8945.

*Siliciumisoamyltrichlorid*,  $C_8H_{11} \cdot SiCl_3$ , durch allmähliches Zugeben von Isoamylmagnesiumbromid in Ä. zu  $SiCl_4$  in Ä. und Erwärmen nach der (stürmischen) Rk.; wasserhelle, an der Luft stark rauchende Fl. von stechendem Geruch; Kp. 46°; D. 1,066. — *Silicocaprinsäure* (*Isoamylsiliconsäure*),  $C_8H_{11} \cdot SiO \cdot OH$ , durch Eingießen des Trichlorids in Eiswasser; glasklare, plastische, harzähnliche M. aus Ä.; erweicht beim Erwärmen ganz allmählich; ll. in Ä., Bzl., Chlf.; wl. in A.; ll. in alkoh. KOH. — Bei der Einw. des Trichlorids auf absol. A. entsteht *Orthosilicocaprinsäureäthylester*,  $C_8H_{11} \cdot Si(OC_2H_5)_3$ ; wasserhelle, angenehm riechende Fl.; Kp. 195—200°; D. 0,9318. — *Silicumbenzyltrichlorid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$ , aus Benzylmagnesiumchlorid und  $SiCl_4$  in Ä.; stechend riechende, wasserhelle, an der Luft stark rauchende Fl.; Kp.<sub>11</sub> 94—96°; D. 1,2834. — Liefert mit W. *Silicophenylelessigsäure* (*Benzylsiliconsäure*),  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiOOH$ ; glasklare Substanz, die sich bei längerem Stehen im Vakuum zu einer blätterigen M. aufbläht; F. 65—66°; ll. in Ä., Bzl., Chlf.; weniger l. in A.; wl. in wss. KOH; ll. in alkoh. KOH. — *Orthosilicophenylelessigsäureäthylester*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Si(OC_2H_5)_3$ , aus Trichlorid und absol. A. (heftige Rk.); zum Schluß wird erwärmt; nach oftmaligem Fraktionieren erhält man den Ester als wasserhelle, angenehm riechende Fl.; Kp. 245—250°; D. 0,9864. — *Silicium- $\alpha$ -naphthyltrichlorid*,  $C_{10}H_7 \cdot SiCl_3$ , aus Magnesiumnaphthylbromid und  $SiCl_4$  in Ä.; hellrosa gefärbte, dicke, schwer bewegliche Fl., die stechend riecht und an der Luft raucht; Kp.<sub>22</sub> 165 bis 170°; D. 1,3760. — Durch Einw. von W. entsteht *Siliconaphthoesäure* ( *$\alpha$ -Naphthylsiliconsäure*),  $C_{10}H_7 \cdot SiOOH$ , glasklare, im Vakuum sich aufblähende M. aus Ä.; schm. bei 125—130° zu einer blasigen M. (KHOTINSKY, SEREGENKOFF, S. 1347, geben den F. um ca. 100° höher an); ll. in Ä., Bzl., Chlf.; wl. in A.; wl. in wss., ll. in alkoh. KOH. — Mit A. liefert das Trichlorid *Orthosiliconaphthoesäureäthylester*,  $C_{10}H_7 \cdot Si(OC_2H_5)_3$ ; dicke Fl. von aromatischem Geruch; Kp.<sub>18</sub> 220—230°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3390—95. 24/10. [6/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Arthur Michael, *Über Desmotropie und Merotropie*. (Erste Abhandlung.) Unter dem Namen „Tautomerie“ sind zwei ganz verschiedene Erscheinungen vereinigt worden. Die eine derselben (*Desmotropie*) besteht in intramolekularem Stellungswechsel des Wasserstoffs, die andere (*Merotropie*) darin, daß ein Körper von stabiler Konstitution in das Derivat eines Isomeren übergeht. Beide Erscheinungen sind durch das Streben der betreffenden Systeme bedingt, die chemischen Kräfte ihrer Atome möglichst vollständig zu neutralisieren u. das Gesetz, dem sie untergeordnet sind, ist das der *Entropie*. Jeder freiwillige chemische Vorgang geht unter Vermehrung der Entropie vor sich. Da dies Gesetz zur Verfolgung chemischer Rkk. ungeeignet ist, wurde es für diesen Zweck durch das *Neutralisationsgesetz* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 23; C. 1905. I. 601) ersetzt: damit eine Reaktion zustande kommen kann, bedarf es eines hinreichenden *chemischen Potentials*. Dieses ist abhängig von zwei Faktoren, erstens freier chemischer Energie und zweitens Affinität

zwischen den aufeinander reagierenden Atomen; weder das eine, noch das andere vermag für sich allein eine Rk. zu bewirken.

Von diesem Standpunkt aus bespricht Vf. zuerst die beständigen Formen der Nitroso- und Nitrogruppe und geht dann ausführlich auf die Grundlagen der Desmotropie ein. Die gewöhnliche Annahme, daß die Beständigkeit einer Verb. in der Enolform von der Anhäufung sauerstoffhaltiger, negativer Radikale abhängig sei, ist falsch. Sowohl vermag eine Vermehrung des positiven Einflusses die Enolform beständig zu machen, als auch kann die Ketoform durch Anhäufung von negativen Gruppen stabil werden. Die an Beispielen ausgeführte ausführliche Begründung dieser Behauptung läßt sich im kurzen Referat nicht wiedergeben. Die Frage nach dem „negativen“ oder „acid“ Einfluß eines organischen Radikals ist von der Frage nach dem Gehalt an freier chemischer Energie seiner reaktiven Gruppen durchaus zu trennen, abgesehen davon, daß auch die Beurteilung der relativen Negativität verschiedener Gruppen zuweilen auf falscher Grundlage beruht. Enole sind stabil, wenn einerseits in der theoretisch möglichen Ketoform durch Säureradikale oder Alkyle und Aryle die Affinität zwischen Methinkohlenstoff u. Wasserstoff der Gruppe  $\text{CH}-\text{CO}$  gelockert ist, und andererseits ein zur Umlagerung hinreichendes chemisches Potential zwischen Carbonyl und diesem Wasserstoff besteht. Ketone sind stabil, wenn in der Gruppe  $\text{C}=\text{C}(\text{OH})$  der theoretisch möglichen desmotropen Form das chemische Potential zwischen dem ungesättigten, hydroxylfreien Kohlenstoff und dem Wasserstoff bedeutend größer ist als in der Gruppe  $\text{CH}-\text{CO}$  das zwischen Carbonyl und Methinwasserstoff, woraus folgt, daß durch den Ketsierungsvorgang die intramolekulare Neutralisation vollständiger wird. Tritt die Gruppe  $\text{CH}\cdot\text{CO}$  in eine chemische Umsetzung ein, die nicht zur B. eines Salzes der desmotropen Form führt, so besteht jene stets zunächst in einer Addition, entweder des Reagens an das Carbonyl oder des Ketons an das Reagens, in welchem letzterem Falle das Keton als Addend eine Trennung zwischen Kohlenstoff u. Methinwasserstoff erleidet.

Gewissermaßen als Übergangsglied zwischen Desmotropie und Merotropie läßt sich die Erscheinung betrachten, daß desmotrope Körper durch Lösungsmittel Isomerisierung erleiden können. Vf. geht dann auf die schon vor langen Jahren betonte Wichtigkeit des Additionsvorganges bei Merotropisierungen ein. Alle Rkk., bei denen Hydroxyl oder Alkyloxyl eines stabilen Enolderivates scheinbar direkt ersetzt wird, verlaufen stets zunächst unter Anlagerung des Reagens an das ungesättigte  $\text{C}=\text{C}$ -System, worauf unter Entropiezunahme ein Zerfall des Additionsprod. vor sich geht. Als der einzige Gesichtspunkt, von dem aus sich der Verlauf merotropischer Rkk. verstehen läßt, erscheint die Berücksichtigung der Entropie der Rk. und des chemischen Potentials zwischen denjenigen Atomen, welche die Umsetzungen bedingen. Die Beurteilung lediglich vom Standpunkt der Struktur aus kann zu irrigen Schlußfolgerungen führen. Die folgenden Arbeiten bringen experimentelle Belege für die hier vertretenen Ansichten. (LIEBIG'S Ann. 363. 20 bis 35. 12/10) POSNER.

Arthur Michael und Howard D. Smith, *Die tertiären Amine als Reagenzien zur Unterscheidung zwischen stabilen Enol- und Ketonderivaten.* (Zweite Abhandlung.) Die Verwendung des Trimethylamins als Reagens auf Pseudosäuren ist schon von HANTZSCH u. DOLLFUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 262; C. 1902. II. 693) vorgeschlagen worden, weil bei der tertiären Base im Gegensatz zum Ammoniak eine Addition an das Carboxyl ausgeschlossen ist, doch wurde die Brauchbarkeit der Methode durch die Löslichkeit vieler Trimethylammoniumsalze in Ä. und Benzol beeinträchtigt. Die Vf. benutzen jetzt die beim Vermischen von Körper und Reagens stattfindende Temperaturerhöhung und die B. eines neuen Prod. als Kennzeichen für den

chemischen Vorgang. Dies bietet den Vorteil, daß man von den Löslichkeitsverhältnissen u. vom Lösungsmittel unabhängig wird. Es wurde eine Anzahl von stabilen Enol- und Ketoderivaten gegen verschiedene tertiäre Basen untersucht. Die tertiären Basen zeigten so geringe Enolisierungsfähigkeit, daß sie in keinem Falle auf ein stabiles Ketoderivat umlagernd einwirken. In ihrem Verhalten gegen stabile Enolderivate zeigen die Basen nach ihrer Struktur scharfe Unterschiede. Die Fähigkeit der Salzbildung nimmt in der Reihenfolge Triäthyl-, -propyl-, -methyl-, -isoamyl-, -isobutyl-, -benzylamin ab. Die Vff. stellen folgenden Satz auf: Wenn eine merotrope Verb. sich ohne Anwendung von Lösungsmittel mit tertiären Aminen verbindet, und das Prod. mit Salzsäure wieder die ursprüngliche Substanz liefert, so liegt sie in der Enolform vor. Verbindet sich der Körper nicht mit tertiären, dagegen mit primären und sekundären Aminen zu Prodd., die mit Salzsäure die Muttersubstanz wieder liefern, so liegt ein Ketoderivat vor. Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei Desmotropen. Sind beide Formen derselben annähernd gleich stabil, so wird die Ketoform durch tertiäre Basen in das Ammoniumsalz übergeführt.

Ein besonderes Verhalten zeigt die Ketoform des *Dibenzoylacetylmethans* gegen Triäthylamin. Es entsteht zunächst ein gelbes Ammoniumsalz der Enolform. Dies lagert sich in ein anderes Enolsalz um, indem wahrscheinlich das Ammoniumradikal zuerst an den Acetylrest tritt und dann an einen Benzoylrest wandert.



Die Ketoform des *Dibenzoylacetylmethans*, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, existiert in zwei isomeren Formen (vgl. die letzte dieser Arbeiten). Durch Analogie folgt daraus, daß die Isomerie des *Diacetyl-* u. *Dibenzoylbernsteinsäureäthylesters* (KNORR, LIEBIGS Ann. 306. 332; C. 99. II. 27) ebenfalls nicht auf der Asymmetrie der Kohlenstoffe beruht.

Die Vff. schließen aus ihren Unterss. noch, daß stabile, merotropische Ketoderivate durch organische Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temp. nicht enolisiert werden, u. sprechen zum Schluß die Ansicht aus, daß bei dem jetzigen Stande der Entw. physikalische Methoden zur Entscheidung über derartige Isomerieverhältnisse ungeeignet sind, und daß die auf solche Weise erhaltenen Folgerungen nur dann Bedeutung besitzen, wenn sie mit den auf chemischem Wege erhaltenen übereinstimmen.

Experimenteller Teil. Die Verss. wurden so ausgeführt, daß 0,1 g Substanz mit der Base (*Trimethyl-, Triäthyl-, Tripropyl-, Triisobutyl- und Triisoamylamin*) zusammengebracht und mit einem empfindlichen Thermometer die Änderung der Temp. beobachtet wurde. Ketoderivate: *Diacetyl-, Methyl-diacetyl-, Acet-heptyl-, Acetbenzoyl- und Dibenzoylmethan* sind sehr beständige Ketoverbb. und reagieren nicht mit tertiären Basen. — *Oxalyldiaceton, Oxalyldimesityloxyd* und *Oxalyldiacetophenon* reagieren ebenfalls nicht. Letzteres erleidet bei langem Stehen mit Triäthylamin tiefgehende Zers. — *Acet-, Methylacet-, Äthylacet-, Benzoyl- und  $\alpha,\gamma$ -Diphenylacetessigsäureäthylester* sind ebenfalls indifferent gegen tertiäre Amine. — *Diacetessigsäureäthylester* ist ebenfalls ein stabiles Ketoderivat und reagiert nicht mit tertiären Basen, bildet aber leicht Carbonyladditionsprodd. mit sekundären Basen. — *Benzoyl-, Succinylbernsteinsäureäthylester, Acetondicarbonsäureäthylester, Acetmalonsäureäthylestermonoanilid* und *Cyanessigsäureäthylester* sind sehr beständig gegen tertiäre Basen. — *Oxalessigsäureäthylester* bildet mit tertiären Basen sofort das entsprechende Ammoniumsalz des *Oxalcitronensäurelactonäthylesters*. Die Salze sind gelbliche Öle. — *Oxalessigsäuremethylester* liefert mit Triäthylamin das entsprechende Salz vom F. 103°. Der *Oxalcitronensäurelactonmethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6$ , bildet

weiße Krystalle vom F. 63°. Das Tripropylammoniumsalz bildet Krystalle vom F. 88–89°. — *Methyloxalessigsäureäthylester* reagiert mit Triäthylamin.

Enolderivate. *α-Hydroxymethylenpropionsäureäthylester* reagiert sofort mit tertiären Basen unter B. öliger Salze. — *Hydroxymethylenacetophenon* liefert mit tertiären Aminen ölige Salze, aus denen mit HCl nicht die Ausgangsverb. zurück-erhalten wird. — *Hydroxymethylencampher* reagiert mit Triäthyl-, Tripropyl- und Triisoamylamin, nicht mit Triisobutylamin. — *Phenylloxalessigsäureäthylester* liefert mit Triäthylamin ein öliges Salz von der Zus.  $(C_{11}H_{16}O_5)_2N(C_2H_5)_3$ . — *Acetbrenztraubensäureäthylester* liefert mit Trimethylamin ein krystallinisches (F. 122–125°), mit den übrigen tertiären Basen ölige Salze. — *Tetrinsäure* liefert ein Triäthylammoniumsalz,  $(C_6H_6O_3)_2N(C_2H_5)_3$ , in weißen Krystallen vom F. 30–35°, mit Triisoamylamin ein öliges Salz. — *Acetmalonsäureäthylester* gibt mit tertiären Basen ölige Salze. — *Benzoylacetessigester*. Trimethylammoniumsalz. Farblose Krystalle. F. 67 bis 69°. Triäthyl-, Tripropyl- Triisoamylammoniumsalze ölig. Triisobutylamin reagiert nicht. — *Dibenzoylessigsäureäthylester*. Trimethylammoniumsalz. Gelb, krystallinisch. F. 75–80°. Triäthylammoniumsalz,  $C_{19}H_{16}O_4N(C_2H_5)_3$ . Gelb, krystallinisch. F. 69–70°. Mit den anderen tertiären Aminen findet keine Rk. statt. — *Diacetessigsäureanilid* gibt mit Triäthylamin ein öliges Salz. — *Triacetylmethan*. Trimethylammoniumsalz. Weiß, krystallinisch. Unbeständig. Triäthyl-, Tripropyl- und Triisoamylammoniumsalze ölig. Triisobutylamin reagiert nicht. — *Diacetylbenzoylmethan*. Trimethylammoniumsalz. Gelb, krystallinisch. Sehr zersetzlich. Triäthylammoniumsalz,  $C_{11}H_{12}O_3N(C_2H_5)_3$ . Hellgelb. F. 55–58°. Triisoamylamin reagiert nicht. — *Hydroxymethylenacetessigäthylester* und *Hydroxymethylen diacetylmethan* geben mit Triäthylamin ölige Salze. — *Oxalbernsteinsäuremethylester*. Gibt mit allen tertiären Basen, ausgenommen Triisobutylamin, ölige Salze. — *Acetondioxalessigsäureäthylester*. Trimethylammoniumsalz. Gelb. F. 81–83°. Triäthylammoniumsalz,  $C_{11}H_{14}O_7N(C_2H_5)_3$ . Gelbes Öl. Auch Tripropyl- u. Triisoamylamin liefern Salze. Mit Triisobutylamin tritt weitgehende Zers. ein. — *Acetophenoxalssäureäthylester*. Triäthylammoniumsalz,  $C_{12}H_{13}O_4N(C_2H_5)_3$ . Weiß, krystallinisch. F. 57°. — *Dioxaalbernsteinsäuremethylester* verbindet sich mit allen tertiären Basen. — *Phloroglucin*. Trimethylammoniumsalz. F. 165–167°. Triäthylammoniumsalz,  $(C_6H_6O_2)_2N(C_2H_5)_3$ . F. 103–104°. Tripropylammoniumsalz. F. 87–91°. Triisoamylammoniumsalz. F. 97–100°. Triisobutylammoniumsalz. F. 103–107°. Die Salze sind weiß. Phloroglucin ist danach als *Hydroxydikototetrahydrobenzol* anzusehen. — *Phloroglucindiäthyläther*. Liefert ölige Salze mit den tertiären Basen. — *Phloroglucindicarbonsäureäthylester*. Triäthylammoniumsalz,  $C_{12}H_{14}O_7N(C_2H_5)_3$ . Weiß. F. 101°. Reagiert nicht mit Triisoamylamin.

Enolketondesmotrope. *Mesityloxydoxalessigsäuremethylester*. Die Enolform gibt ein öliges Triäthylammoniumsalz, die Ketoform reagiert nicht. — *Dibenzoylacetylmethan*. Die Enolform gibt ein Trimethylammoniumsalz in gelben, sechsseitigen Prismen vom F. 94–97°. In Ä. wandelt sich das gelbe Salz in einen farblosen Körper um. Triäthylammoniumsalz,  $C_{17}H_{14}O_3N(C_2H_5)_3$ . Tiefgelb. F. 86–90°. Wandelt sich in Ä. in farblose Krystalle um. Tripropylamin reagiert analog, Triisoamyl- und Triisobutylamin dagegen nicht. Die Ketoform wird von allen Basen enolisiert. — *Tribenzoylmethan*. Die Enolform gibt mit Trimethyl- und Triäthylamin gelbe Salze. Triisoamylamin scheint ein unbeständiges Salz zu liefern und ketisiert teilweise, Triisobutylamin wirkt fast nur ketisierend. Die Ketoform reagiert nicht mit tertiären Basen. — *α<sub>1</sub>- und β<sub>1</sub>-Benzalbisacetessigäthylester*. Die Enolform wird von tertiären Basen ketisiert, die Ketoform reagiert nicht. — *Diacetbernsteinsäureäthylester*. Die stabile β-Ketoform wird durch tertiäre Basen in die labile γ-Ketoform umgewandelt. — *Dibenzoylbernsteinsäureäthylester*. Die Enolform wird durch tertiäre Basen in ein Gemisch der beiden Ketoformen

umgewandelt. Die  $\gamma$ -Ketoform wird bei Zimmertemp. teilweise in die  $\beta$ -Ketoform, letztere in der Wärme teilweise wieder in erstere verwandelt. — *Tribenzylamin*, *Dimethyl-* u. *Diäthylamin*, sowie *Pyridin* scheinen nicht mit Enolen zu reagieren. (LIEBIGS Ann. 363. 36–63. 12/10) POSNER.

Arthur Michael und Philip H. Cobb, *Phenylisocyanat als Reagens zur Feststellung der Konstitution merotroper Verbindungen*. (Dritte Abhandlung.) Die Untersuchungen von DIECKMANN, HOPPE u. STEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4627; C. 1905. I. 236) schienen zu ergeben, daß stabile Ketoderivate, wie 1,3-Dicarbonylverb., sowie Hydroxymethylenverb. mit *Phenylisocyanat* nur bei Ggw. von Spuren alkal. Agenzien infolge von Katalyse reagieren, u. GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1096; C. 1905. I. 1235) hat auf Grund dieser Angabe die Richtigkeit einer früheren Arbeit von MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 22; C. 1905. I. 601) angezweifelt. Die Verf. wiederholen daher die genannten Verss. unter sorgfältigem Ausschluß jeder Spur von Alkali, indem sie teils in Platin-, teils in mit Säure gereinigten Glasgefäßen arbeiten. Es ergab sich, daß *Acetessigester* und *Phenylhydroxymethylenessigester* schon bei gewöhnlicher Temperatur, *Phloroglucin* bei 100° reagieren, daß also die Annahme GOLDSCHMIDTS irrtümlich ist, obwohl es richtig ist, daß Alkalien das Reaktionsvermögen des Phenylisocyanats außerordentlich erhöhen. Ggw. von Phenylisocyanitril scheint entgegengesetzt zu wirken, während Harnstoff, Phenylurethan und Triphenylisocyanurat ohne Wirkung sind. Ohne Katalysator reagieren allerdings nur ganz bestimmte Ketoderivate. Es ergab sich mit Sicherheit, daß sich die CH-Gruppe direkt an Phenylisocyanat und andere Verb. addieren kann, ohne daß intermediär O-Derivate entstehen. Demnach handelt es sich auch bei der Addition von Natriacetessigester an Phenylisocyanat (MICHAEL, l. c.) um eine direkte Addition der Methingruppe. Das Additionsvermögen einer Hydroxyverb. an Phenylisocyanat hängt von den Affinitätsverhältnissen zwischen den verschiedenen beteiligten Atomen ab. Bezüglich der weiteren Betrachtungen hierüber muß auf das Original verwiesen werden. Aus analogen Gründen ist das Phenylisocyanat auch nicht zur Konstitutionsbest. von Diazoamidoverbb. geeignet.

Experimenteller Teil. *Acetessigester* liefert mit Phenylisocyanat auch unter sorgfältigstem Ausschluß von Alkali u. von Feuchtigkeit *Acetmalonsäureäthylestermonoanilid* vom F. 57°. — *Methyl-* und *Äthylacetessigester* reagieren auch bei Ggw. von alkalischen Katalysatoren nicht mit Phenylisocyanat. — *Benzoylessigester* liefert mit Phenylisocyanat *Benzoylmalonsäureestermonoanilid* vom F. 145–146°. —  $\alpha$ -*Phenylformylessigester* liefert auch bei Abwesenheit von Alkali das schon bekannte Additionsprodukt. — *Dibenzoylmethan* addiert bei Abwesenheit von Katalysatoren kein Phenylisocyanat. — *Phloroglucin* reagiert auch bei Abwesenheit von Alkali in der Hitze mit Phenylisocyanat.

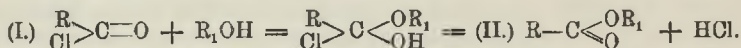
$\beta$ -*Diäthylaminocrotonsäureester* liefert mit Phenylisocyanat ein zähflüssiges Additionsprod. von der Konstitution:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] = \text{C}(\text{CONHC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , da es mit k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Acetessigesterphenylisocyanatadditionsprod. liefert. — Phenylisocyanat reagiert nicht mit *Cyanessigester*, wohl aber mit dessen N-Verb. unter B. des Natriumderivats:  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{Na} = \text{NaN}=\text{C}=\text{C}(\text{CONHC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , des *Cyanmalonsäureäthylesteranilids*, ll. in W. Wird durch Eg. nicht zers. Mit HCl entsteht das freie Esteranilid:  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ . Prismen aus Bzl. F. 145°. — *Hydroxymethylenpropionsäureäthylester* gibt mit Phenylisocyanat auch ohne Katalysator, wenn auch langsamer, das schon bekannte Additionsprod. vom F. 117–119° (MICHAEL, l. c.).

Die Fettalkohole reagieren unter Selbsterwärmung mit Phenylisocyanat. (Das *Phenylisobutylurethan* hat den F. 86°.) — *Milchsäureäthylester* u. *Salicylsäurealkylester* liefern ohne Katalysatoren keine Additionsprod. mit Phenylisocyanat. Bei Ggw.

basischer Katalysatoren liefert *Salicylsäuremethylester* ein *Urethan*  $C_{15}H_{15}O_4N$  vom F. 117°. Krystalle aus Lg. — *Salicylsäureäthylester* verhält sich analog. Das entstehende *Urethan*  $C_{16}H_{15}O_4N$  bildet Krystalle aus  $CS_2$  vom F. 98—100°, ll. in A., Bzl., Ä. — *Salicylsäureisobutylester* bildet auch bei Ggw. von Katalysatoren kein *Urethan*, sondern nur *Triphenylisocyanurat*. — *m*- und *p*-*Oxybenzoesäuremethylester* liefern schon bei Zimmertemperatur und ohne Katalysatoren *Phenylisocyanat*-additionsprod. — *Urethan*  $C_{16}H_{15}O_4N$  aus dem *m*-Ester. Krystalle aus Bzl. F. 115 bis 116°. — *Urethan*  $C_{16}H_{15}O_4N$  aus dem *p*-Ester. Krystalle aus Bzl. F. 134 bis 135°.

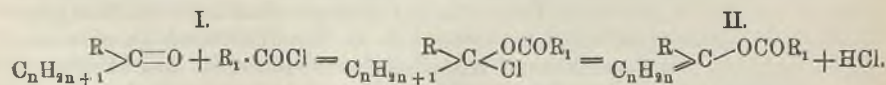
*o*-*Nitrophenol* reagiert nicht mit *Phenylisocyanat*. — *p*-*Nitrophenol* liefert bei 100° quantitativ *Phenyl-p-nitrophenylurethan*,  $C_{13}H_{10}O_4N_2$ . Gelbliche Prismen aus Chlf., ll. in A. — *o*- und *p*-*Chlorphenol* reagieren mit *Phenylisocyanat*. — *Phenyl-carbamidsäure-o-chlorphenylester*,  $C_{13}H_{10}O_4NCl$ . Zwillingskrystalle aus Bzl. F. 120 bis 121°. Die *Nitroaniline* reagieren um so träger, je schwächer basisch sie sind. — Das *p*-*Nitrocarbanilid* schm. bei 211—212°, erstarrt dann wieder und schm. bei 255—257° noch einmal. Letzteres Prod. enthält dann *sym*-*Di-p-nitrocarbanilid*. — *m*- u. *p*-*Chloranilin* reagieren schneller mit *Phenylisocyanat*, schneller als *o*-*Chloranilin*. — *o*-*Chlorcarbanilid*,  $C_{13}H_{11}ON_2Cl$ . Nadeln aus h. A. F. 181—182°. — Die *zweiwertigen Phenole* reagieren in Ä. Lsg. bei Zimmertemperatur nicht mit *Isocyanat*. (LIEBIG'S Ann. 363. 64—93. 12/10.) POSNER.

Arthur Michael und Arthur Murphy jun., *Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid als Reagenzien zwischen Enol- und Ketonderivaten*. (Vierte Abhandlung.) Im Verhalten von *Acetylchlorid* u. *Essigsäureanhydrid* gegen *merotrope* u. *desmotrope* Verb. treten Erscheinungen auf, die sich vom Standpunkt des „Prinzips der Analogie in den Reaktionen“ durchaus nicht verfolgen lassen. Findet eine Einw. auf jene Verb. unter B. eines *Acetylderivats* statt, so handelt es sich stets um einen Ester. Vf. besprechen daher zunächst die Esterbildung vom Standpunkt des *Additions-gesetzes* u. des *chemischen Potentials*. Bei der Esterbildung z. B. aus *Chlorid* findet primär *Addition* des *Carbinols* an das *Carbonyl* (I.), dann *Zerfall* des *Additionsprod.* in *Ester* und *HCl* statt:



Die erste Phase muß sich daher dem *Additions-gesetz* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38 27; 39. 2792; C. 1905. I. 601; 1906. II. 1308) unterordnen. Die Richtigkeit der Rk. I. wird also von dem Charakter von  $R_1$  abhängen, die der zweiten Phase von dem *Neutralisationszustand* von  $R \cdot COOR_1$ .

Dieselbe Betrachtungsweise macht auch das Verhalten von *Desmotropen* gegen *Acetylchlorid* verständlich. Es erklärt sich so, daß *Enole* nur schwer *acylierbar* sind. Das *Acetylchlorid* wirkt daher nur als *Solvens* auf *Desmotrope* u. ist gleichzeitig eines der *kräftigsten Ketisierungsmittel*. Theoretisch können, bei genügendem *chemischen Potential*, auch *Ketoderivate* *Acetylverb.* der *Enolform* liefern:



Die Entstehung von *Acetylderivaten* aus *merotropen* Verb. kann daher nicht als *Beweis* für deren *Enolnatur* gelten.

Experimenteller Teil. *Stabile Enolderivate*. *Acetmalonsäureäthylester*, *Benzoylacetessigester*, *Dibenzoylessigester*, *C-Acetylmalonanilidsäureäthylester*, *C-Diacetylacetanilid* und *Diacetylbenzoylmethan* reagieren nicht mit *Acetylchlorid*. —



$\alpha$ -Hydroxymethylenpropionsäureäthylester liefert leicht die schon bekannte Acetylverb., die aus dem Enolderivat mit Essigsäureanhydrid entsteht. — Hydroxymethylenphenylessigester und Hydroxymethylenecampher liefern ebenfalls die schon bekannten Acetylverb. — Triphenylvinol reagiert bei mäßigem Erhitzen weder mit Acetylchlorid, noch mit Essigsäureanhydrid.

Stabile Ketoderivate. Diacetylmethan, Methylldiacetylmethan, Acetylheptoylmethan, Acetessigester, Diacetessigester, Oxalessigsäuremethylester, C-Dibenzoylacetanilid, Diphenylacetessigester, Acetylbenzoylmethan, Dibenzoylmethan, Benzoylessigsäureäthylester, Methinricarbonsäurediäthylestermonoanilid und Benzoylbernstensäureäthylester liefern mit Acetylchlorid allein keine Acetylderivate.

Enol-Keton-Desmotope. Mesityloxydoxalsäuremethylester wird von Acetylchlorid nur ketisiert. — Dibenzoylacetylmethan. Die Enolform gibt mit Acetylchlorid eine neue Ketomodifikation,  $C_{17}H_{14}O_6$ , vom F. 107—110°, über die später näher berichtet werden soll. — Diacetbernstensäureäthylester. Das Gemisch der Enolform wird durch Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temp. zunächst in ein Gemisch von  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Ketoform u. bei langem Stehen schließlich völlig in die  $\beta$ -Ketoform übergeführt. — Tribenzoylmethan. Die Enolform wird durch Acetylchlorid ketisiert. Ebenso verhält sich *p*-Brombenzoyldibenzoylmethan. — Dibenzoylbernstensäureäthylester. Sowohl die Enolform, wie die  $\gamma$ -Ketoform werden durch Acetylchlorid in die  $\beta$ -Ketoform umgewandelt. (LIEBIGS Ann. 363. 94—106. 12/10.)

POSNER.

Fritz Heckel, *Synthese der  $\alpha,\omega$ -Aminoguanidincaprinsäure*. Der Vf. suchte die dem Arginin homologe Base synthetisch zu gewinnen. Er stellte Lysin aus wl. Phosphorwolframat dar, welche durch fraktionierte Fällung eines durch HCl hydrolysierten Caseins mit Phosphorwolframsäure erhalten worden waren (das Lysin wird dabei vor dem Arginin ausgefällt), führte es in das Pikrat, dieses in das Dihydrochlorid über, versetzte dieses in wss. Lsg. nach SCHULZE und WINTERSTEIN mit 1 Mol. Cyanamidsilber, filtrierte von AgCl ab und trennte die Basen nach KOSSEL u. KUTSCHER, wobei er statt mit Silbersulfat mit AgNO<sub>3</sub> in konzentrierterer Lsg. fällte. Der Ag-Nd. gab nach dem Entsilbern eine stark alkalisch reagierende Base, deren Cu-Salz dunkelblaue Plättchen (aus W.) bildet von der Zus.  $(C_7H_{10}O_2N_4)_2 + Cu(NO_3)_2$ ; F. 210° unter Aufschäumen. Das Cu-Salz wurde in die freie Base, diese in das wl. neutrale Ag-Salz übergeführt, aus diesem das saure Ag-Salz,  $C_7H_{10}O_2N_4 + AgNO_3 + HNO_3$ , gewonnen; nadelförmige, weiße Krystalle, F. 125° unter Aufschäumen; schwärzt sich bei 60°;  $[\alpha]_D$  des freien Nitrats in wss. Lsg. = +5,37°. Das Pikrat der Base ist in W. und A. sl. (Monatshefte f. Chemie 29. 779—86. 12/10. [9/7.\*] II. Chem. Lab. d. Univ. Wien.)

BLOCH.

C. S. Hudson, *Die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase. II*. Wie bereits in der ersten Abhandlung (S. 770) nachgewiesen wurde, folgt die *Inversion des Rohrzuckers durch Invertase*, entsprechend dem Befunde von O'SULLIVAN u. THOMPSON genau dem logarithmischen Gesetz; die abweichenden Angaben späterer Autoren sind auf Übersehen der *Mutarotation des Invertzuckers* zurückzuführen. Auf den Einwand, daß die demnach zu erwartende Proportionalität zwischen Spaltung und Zuckerkonzentration in konz. Lsgg. nicht mehr vorhanden ist, ist zu erwidern, daß eine solche Proportionalität überhaupt nur in verd. Lsgg. vorausgesehen werden kann. — Als Invertasepräparate dienten im allgemeinen nach O'SULLIVAN und THOMPSON aus frischer Hefe bereitete Lsgg. von teils saurer, teils neutraler Rk. u. sehr hoher Wirksamkeit. Da Natronlauge auf Invertzucker rasch einwirkt, wurde zur Ausschaltung der Mutarotation stets Soda verwendet; 10 ccm einer 0,2 molaren Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. zu 100 ccm Zuckerlag. bei 30° zugefügt, bringen die Inversion durch Invertase augenblicklich zum Stillstand und bewirken binnen längstens 7 Min. das

Konstantwerden der Drehung. Während dieses kurzen Zeitraumes ist eine Zerstörung des Invertzuckers durch die Sodalsg. ausgeschlossen, wie ein besonderer Vers. beweist. — Verd. Salzsäure beschleunigt die Invertasewrk., und zwar bei einer Konzentration von 0,00062—0,0050 Mol. im l in sehr nahe gleicher Weise. Es wurde daher stets in ganz schwach saurer Lsg. gearbeitet.

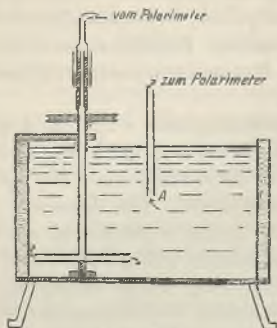


Fig. 57.

Zur Konstanthaltung der Temperatur im Polarimeterrohr diente der in Fig. 57 abgebildete einfache Apparat. Den Rührer des Thermostaten bildet ein hohles T-Rohr aus Messing, welches mit Hilfe einer Quicksilberdichtung luftdicht u. fast reibungslos mit einem Gummischlauch verbunden ist. Letzterer führt zu dem Mantel, in welchen das Polarimeterrohr eingelegt ist, u. dann durch A zum Wasserbade zurück. Um den App. in Betrieb zu setzen, saugt man durch A W. an, bis alles mit W. gefüllt ist, und taucht A wieder in das Bad. Setzt man nun den Rührer in Gang, so wird durch Zentrifugalkraft das Wasser aus den wagerechten Armen des Rührers herausgeschleudert; es wird W. vom Polarimeter her angesogen, und eine regelmäßige Zirkulation kommt in Gang.

Eine neue Versuchsreihe zeigt deutlich das Ansteigen der nach der Formel für monomolekulare Rkk. berechneten Konstanten für die scheinbare Inversion (Ablesung in saurer Lsg.) u. das Gleichbleiben der Konstanten der wahren Inversion (in alk. Lsg., d. h. hier ist vor der Ablesung Sodalsg. zugesetzt). Der Verlauf der Inversion ist in verd. und konz. Zuckerlsgg. genau proportional der Konzentration der Invertase; die Zeiten, in welchen ein bestimmter Teil des Rohrzuckers invertiert wird, sind also umgekehrt proportional der Invertasekonzentration, wie durch eine Reihe vorzüglich stimmender Werte gezeigt wird. — Aus dem Auftreten der Mutarotation bei der Inversion des Rohrzuckers durch Invertase muß geschlossen werden, daß die beiden Hexosen zuerst in einem weniger beständigen Zustand entatehen, als „frische“ Glucose, bezw. Lävulose, welche erst allmählich in die „beständige“ Form übergehen. Aus der Größe der Mutarotation läßt sich nun berechnen, wie groß das Drehungsvermögen der „frischen“ Hexosen ist, vorausgesetzt, daß man die Geschwindigkeit der Mutarotation der reinen Zuckerarten selbst genügend genau kennt. Diese werden neu bestimmt; entsprechend den Ergebnissen einer früheren Unters. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1571; C. 1908. I. 2146) wird für Glucose gefunden  $k = 0,0167 + 0,44 (H)$  bei  $30^\circ$  und für Lävulose  $k = 0,186$ ; die Mutarotation der Lävulose wird durch stärkere Säurekonzentration zwar auch beschleunigt, durchläuft aber in sehr verd. S. zunächst ein Minimum. Invertase beeinflusst den Gang der Mutarotation gar nicht, während SS. stark beschleunigen. Diese Tatsache macht es verständlich, daß bei der Inversion mit Invertase die Mutarotation berücksichtigt werden muß, beim Arbeiten mit SS. aber unbeachtet bleiben kann.

Da die Mutarotation der Lävulose etwa 11 mal so schnell wie die der Glucose verläuft, darf man annehmen, daß die in obigen Verss. zur Beobachtung kommende Mutarotation des Invertzuckers fast ausschließlich auf der Drehungsänderung der Glucose beruht. Das läßt sich auf folgendem Wege beweisen: Rohrzucker wird mit einem so starken Invertasepräparat invertiert, daß die Lsg. bereits nach 1 Min. als praktisch frei von Rohrzucker betrachtet werden kann. Nach weiteren 10 Min. muß auch die Mutarotation der Lävulose vollendet sein. Die danach noch stattfindende Drehungsänderung ist also lediglich der Mutarotation der Glucose zuzuschreiben; in der Tat zeigen auch die gefundenen Werte für die Geschwindigkeits-

konstante, daß das wirklich der Fall ist. — Auf diese Weise wird schließlich berechnet, daß die „frische“ Glucose ein spezifisches Drehungsvermögen von 100 bis 125° besitzt, also  $\alpha$ -Glucose sein muß, deren  $[\alpha]_D = 106^\circ$  ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1564—83. Okt. [16/8.] Bureau of Chemistry. U. S. Dep. of Agriculture.)  
MEISENHEIMER.

**Marcel Guerbet**, *Neue synthetische Methode zur Darstellung der primären Alkohole der aromatischen Reihe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 942—46. 20/9. bis 5/10. — C. 1908. II. 507.)  
DÜSTERBEHN.

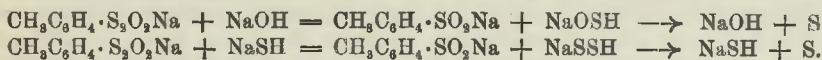
**A. Wahl**, *Über die Darstellung der Benzoylessigester*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 946—51. 20/9.—5/10. — C. 1908. II. 693.)  
DÜSTERBEHN.

**A. Gutmann**, *Über die Einwirkung von Arsenit und Cyanid auf thiosulfosaure Salze*. Wie dem Thiosulfat (WEINLAND, GUTMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 17. 409; GUTMANN, Ztschr. f. anal. Ch. 46. 485; C. 98. II. 882; 1907. II. 1267; vgl. auch S. 32) wird auch den arylthiosulfosauren Salzen von Arsenit und Cyanid S entzogen, sie werden zu sulfinsauren Salzen reduziert, während das Arsenit zu Mono-sulfooxyarsenat und das Cyanid zu Rhodanat oxydiert wird:

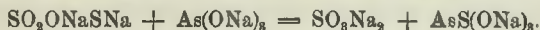


Diese S-Abgabe ist mit der B. eines gelben Zwischenprod., eines Alkalihydropersulfids,  $\text{MeOSH}$ , verbunden. Es ist das ein Beweis für den Persäurecharakter der thiosulfosauren Salze (ähnlich wie bei den Tetrathionaten, Trithionaten, Alkylthiosulfaten und Alkylnitrat) und der Thiosulfosäure u. ihren Salzen kommt die Konstitution  $\text{R}\cdot\text{SO}\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{Me}$  zu.

Experimenteller Teil. Aus *p*-toluolthiosulfosaurem Na, gel. in W., u.  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 15% ig. NaOH auf dem Wasserbade entsteht in A. l. *p*-toluolsulfinsaures Na, das mit Benzylchlorid *Benzyl-p*-tolylsulfon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2$ , gibt, Nadeln (aus A.), F. 146—146,5°, weiter in A. unl. Natriummonosulfooxyarsenat. Aus *p*-toluolthiosulfosaurem K, gel. in W., u. KCN u. KOH entsteht *p*-toluolsulfinsaures Kalium, seidglänzende Blättchen aus A., und KSCN. Das gelbe Zwischenprod. läßt sich so nachweisen, daß farblose, konz. Lsgg. von thiosulfosauren Salzen, z. B. von *p*-toluolthiosulfosaurem Na beim Erwärmen mit Lauge citronengelb, mit KSH dunkelgelb und diese gelben Lsgg. auf Zusatz von Arsenit u. Cyanid wieder entfärbt werden.



Die gelbe Lsg., die als wirksames Agens *Natriumhydropersulfid*,  $\text{NaOSH}$ , enthält, gibt außerdem mit Nitroprussidnatrium stahlblaue Lsg. mit rötlicher Fluoreszenz, beim Verd. mit W. rein grüne Lsg.; mit HCl milchigweißen S u. Sulfinsäure, keinen  $\text{H}_2\text{S}$ ; mit Zinkatls. nicht  $\text{ZnS}$ , mit Plumbitls. rotbraunen Nd., mit ammoniakal. Cd-Lsg. weißen Nd. Natriumhydropersulfid,  $\text{NaO}\cdot\text{SH}$ , verhält sich ganz anders wie Thioäthylhydroperoxyd,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{OH}$ . Die Existenz von Alkalihydropersulfid zeigt sich auch in der Lsg., die aus *Natriumthiosulfat* u. NaOH entsteht; diese Lsg. gibt mit Arsenit Monosulfooxyarsenat und Sulfat:



Bei Einw. von Schwefelnatrium auf *p*-toluolthiosulfosaures Na dürfte die tiefgelbe Lsg. neben sulfinsaurem Na als Zwischenprod. ein Disulfid oder Polysulfid enthalten, nach:  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}_2\text{O}_3\text{Na} + \text{Na}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{Na} + \text{NaSSNa}$ . Die Lsg. wird

wieder durch Arsenitlsg. u. KCN-Lsg. entfärbt. (Wss.) *Natriumäthylthiosulfat* verhält sich gegen KCN anders als diese Thiosulfate. Die entstehende wss. Lsg. enthält freies  $\text{NH}_3$ , Sulfid, die ölige Fl. Äthyldisulfid u. Äthylrhodanid. Die Einw. von alkoh. KOH auf Alkylrhodanide verläuft nicht, wie in manchen Lehrbüchern angegeben, unter Rhodanat- und Alkoholbildung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3351 bis 3356. 24/10. [1/10.])

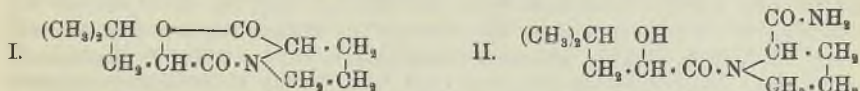
BLOCH.

**Emil Fischer und Lee H. Cone, Synthese von Polypeptiden. XXVII. 1. Derivate des Histidins.** (XXVI. vgl. S. 1252.) Die Vff. haben l-Leucin mit Histidin (vgl. auch E. FISCHER, SUZUKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4185; C. 1906. II. 454) kombiniert. Sie kombinierten zunächst d- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid mit Histidinmethylester, verseiften den so entstehenden Ester zu d- $\alpha$ -Bromisocapronylhistidin und amidierten dieses zu l-Leucyl-l-histidin, das wegen seiner geringen Löslichkeit in W. und A. leicht isolierbar ist. Die Verss. dieses l-Leucyl-l-histidin unter den Prodd. nachzuweisen, welche aus Oxyhämoglobin u. starker HCl in der Kälte entstehen, haben noch zu keinem definitiven Resultat geführt, ebenso die Verss. das umgekehrte Dipeptid darzustellen, welches ebenfalls aus Oxyhämoglobin entstehen könnte. Da salzsaures Histidin von  $\text{PCl}_5$  und Acetylchlorid in der Kälte nicht angegriffen wird, haben die Vff. das Formylhistidin dargestellt und es der gleichen Rk. unterworfen.

Experimenteller Teil. *Histidinmethylesterdichlorhydrat*; zur Darst. erhitzt man 30 g getrocknetes Histindichlorhydrat mit 450 ccm trockenem Methylalkohol auf dem Wasserbad unter Durchleiten von HCl-Gas, bis Lsg. eingetreten ist; gibt (24,2 g) in 250 ccm sd. Methylalkohol mit 4,6 g Na in 100 ccm Methylalkohol den freien Methylester, dessen Chloroformlsg. mit einer 10%ig. Chloroformlsg. von d- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid (bis das Gemisch schwach sauer reagiert) bei 5° d- $\alpha$ -Bromisocapronyl-l-histidinmethylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$  (Mol.-Gew. 346,24) =  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHBrCO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$ , liefert; farblose Prismen; lichtbrechende, sechseckige Tafeln oder abgestumpfte Oktaeder (aus etwa 55 Gewichtsteilen sd. Essigester); F. 173° (korr. 175°); fast unl. in k. W., Bzl. PAe., wl. in Ä. und k. Chlf., zll. in A.; ist eine Base, l. in verd., k. Mineralsäure, wird durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ausgefällt; gibt mit  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH d- $\alpha$ -Bromisocapronyl-l-histidin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$  (332,22); Krystalle (aus wenig h. W.), F. 118° (korr.), schm. nach einigem Stehen an der Luft 2–3° niedriger; sl. in h. W. u. k. A., fast unl. in k. W., Bzl. u. PAe., die wss. Lsg. reagiert sauer; ll. in Alkalien, die Fl. färbt sich beim Stehen gelb; gibt mit fl.  $\text{NH}_3$  oder mit wss.  $\text{NH}_3$  von 25% nach 3 $\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen bei 25° l-Leucyl-l-histidin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$  (268,32) =  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)\text{CO}_2\text{H}$ ; schiefe gekreuzte Stäbchen (aus 40 Tln. h. W. mit 1 Mol. Krystallwasser, das unter 15–20 mm Druck bei 100° entweicht), zu Aggregaten verwachsene Nadeln (aus h. Methylalkohol), F. unscharf gegen 178° (korr.) unter Aufschäumen; zll. in h. W., swl. in h. A., unl. in den übrigen organischen Solvenzien; die wss. Lsg. reagiert stark alkal. und gibt die Rkk. des Histidins mit  $\text{HgCl}_2$  (farblosen Nd.), mit p-Diazobenzolsulfosäure (rote Färbung) und mit Bromwasser (dunkle Färbung beim Kochen), wonach der Imidazolkerne nicht verändert erscheint; ll. in verd. Mineralsäuren und in Alkalien;  $[\alpha]_D^{18}$  in ungefähr 5%ig. wss. Lsg. = 32,06°; gibt mit Phosphorwolframsäure starke Fällung; sehr beständig gegen k., starke Mineralsäuren, wird bei 24-stdg. Erhitzen auf 100° mit der 15-fachen Menge 20%ig. HCl hydrolysiert zu l-Leucin u. l-Histidin. —  $\text{Cu}\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_4$  (329,9) entsteht am besten aus einer Lsg. des Dipeptids in  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH mit  $\text{CuSO}_4$ -Lsg.; tief violettblaue, flächenreiche Krystalle mit 4 $\text{H}_2\text{O}$ , wovon ein Teil schnell im Vakuumexsiccator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weggeht (Reinblaufärbung); vollständige Trocknung durch Erhitzen auf 100° unter 15–20 mm Druck über  $\text{P}_2\text{O}_5$  Lilafärbung); swl. in k. W.; wl. in h. W. und in A. mit violettblauer Farbe, ll.

in Alkalien u. SS. — *Formyl-l-histidin*,  $C_7H_9O_3N_3$  (183,2); aus Histidin durch zweimalige Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure; zu Aggregaten verwachsene Nadeln (aus wenig W. + Methylalkohol), F. gegen  $203^\circ$  (korr.) unter Aufschäumen; all. in W., l. in Methylalkohol, sonst fast unl.; die wss. Lsg. reagiert sauer; gibt mit p-Diazobenzolsulfosäure tiefrote Färbung, wonach das Formyl wahrscheinlich in die Aminogruppe des Histidins eingetreten ist. (LIEBIGS Ann. 363. 107—17. 12/10. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

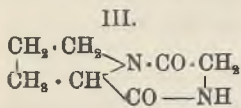
Emil Fischer und Georg Reif, 2. *Derivate des Prolins*. Die Vff. haben Polypeptide des aktiven Prolins dargestellt, nachdem sie eine handliche Methode zur Darst. von reinem aktiven Prolin aufgefunden haben, die auf der Krystallisation des Cu-Salzes aus alkoh. Lsg. beruht. Das l-Prolin gibt mit Acetylchlorid u.  $PCl_5$  ein krystallisiertes Prod., welches die Vff. für salzsaures Prolylchlorid halten. Es kann mit den Estern der gewöhnlichen Aminosäuren gekuppelt werden u. aus den wahrscheinlich hierbei entstehenden Dipeptidestern werden durch alkoh.  $NH_3$  in der gewöhnlichen Weise die entsprechenden Anhydride gebildet. Mit dem Glykokoll-ester entstand ein Prolylglycinanhydrid von sehr starkem Drehungsvermögen, das dem Körper von LEVENE und BEATTY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2060; Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 143; C. 1906. II. 263) sehr ähnlich ist, aber ungefähr  $25^\circ$  höher schmilzt. Mit dem l-Leucinester entsteht auch ein krystallisiertes, optisch-aktives Prod., wohl l-Prolyl-l-leucinanhydrid. Wegen der schlechten Ausbeuten bei dieser Methode versuchten die Vff. dieselben Anhydride u. die dazu gehörigen Dipeptide auf dem Umweg über die entsprechenden Halogenacylproline zu gewinnen. Die Verss. mit Chloracetylprolin sind noch nicht abgeschlossen, d- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid kombiniert sich mit l-Prolin glatt zu einem krystallisierenden Prod. von den Eigenschaften des inaktiven  $\alpha$ -Bromisocapronylprolins. Mit  $NH_3$  entsteht daraus ein Stoff von der empirischen Zus.  $C_{11}H_{30}O_3N_2$ , der sich verhält wie der als Leucylprolin,  $C_{11}H_{30}O_3N_2$ , beschriebene inaktive Körper (E. FISCHER, ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3073; C. 1904. II. 1209). Dieser Körper verliert aber leicht  $NH_3$  u. geht in ein Prod.  $C_{11}H_{17}O_3N$  über, das sich wie ein Lacton verhält u. das Lacton des  $\alpha$ -Oxyisocapronylprolins (I.) sein dürfte; wahrscheinlich ist das vermeintliche Dipeptid nicht Leucylprolin, sondern ein Amid des Oxyisocapronylprolins (II.). Daß sich beim Prolinkörper der Vorgang im Gegensatz zu den anderen



Leucylpeptiden mit 70—80% Ausbeute vollzieht, daran ist vielleicht die tertiäre Bindung des N-Atoms im  $\alpha$ -Bromisocapronylprolin schuld, welche die B. einer Lactimform ausschließt. Auch das früher als *Leucylprolin* beschriebene inaktive Prod. ist, worauf schon die Nichtbildung eines Cu-Salzes hinweist, kein Dipeptid, und dem durch Schmelzen daraus entstehenden, als *Leucylprolinanhydrid* beschriebenen Körper kommt nicht die Formel  $C_{11}H_{18}O_3N_2$ , sondern die Formel  $C_{11}H_{17}O_3N$  der inaktiven Form des oben erwähnten Lactons zu.

Experimenteller Teil. Die Reinigung des aktiven Prolins (aus Gelatine) von racemischem Prolin beruht (Einzelheiten siehe Original) darauf, daß das racemische Cu-Salz in absolutem A. schwerer l. ist als das Cu-Salz des l-Prolins. Letzteres,  $Cu \cdot C_{10}H_{18}O_4N_2$  (291,74) bildet dunkelblaue, leicht spaltbare und hygroskopische Krystalle, dicke Tafeln, eine Kombination von stumpfwinkligen, rhombischen Prismen mit Basis. Zur Darst. des krystallisierten aktiven Prolins löst man das nicht umkrystallisierte Salz in der 4—5-fachen Menge W., zerlegt in der Wärme mit

H<sub>2</sub>S, kocht kurze Zeit mit Tierkohle, verdampft zur Trockne, löst in A. und fällt in der Wärme mit Ä.; gibt mit Acetylchlorid und PCl<sub>5</sub> krystallinisches, *salssaures l-Prolylchlorid*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N·COCl, HCl. Dieses gibt mit 3 Mol. Glykokollester in Chlf. bei -10° und alkoh. NH<sub>3</sub> *Prolylglycinanhydrid*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (154,1) (III.); mkr. vier- und sechseckige, sehr bittere Blättchen (aus A.), sintert etwas über 200° und ist bei 211° (korr. 213°) geschmolzen;



destilliert zum Teil unzers.; ll. in W., h. A., l. in Aceton u. in viel Essigester, unl. in Ä. u. PAe.; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> in 7,453%ig. wss. Lsg. = -216,2°. Der niedere F. des Präparats von

LEVENE u. BEATTY dürfte auf eine Beimengung von Racemkörper oder einer ähnlichen Substanz zurückzuführen sein. — *Prolylleucinanhydrid*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (210,16) (I.); mkr. dünne Blättchen (aus h. W.), beginnt gegen 150° zu sintern, schm. gegen 160° (korr.) zu einer gelben Fl.; zwl. in k. W., l. in A., Aceton und Essigester, ll. in h. W. und h. Bzl., swl. in Ä.; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> in ca. 3%ig. alkoh. Lsg. = -142,6°; wird durch vierstündiges Kochen mit 20%ig. HCl hydrolysiert zu l-Prolin und l-Leucin.

*d- $\alpha$ -Bromisocapronyl-l-prolin*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NBr (292,11) = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CHBrCO·NC<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H; aus 4,4 g aktivem Prolin in 18,3 ccm <sup>2</sup>/<sub>1</sub>-n. NaOH und 8 g d- $\alpha$ -Bromisocapronylchlorid mit 20 ccm <sup>2</sup>/<sub>1</sub>-n. NaOH unter Kühlung; farblose Prismen (aus sd. Aceton), schm. gegen 157° (korr. 158°) unter Gasentw. zu einer farblosen Fl., die sich allmählich dunkelbraun färbt; ll. in Aceton, A., Chlf. und Essigester, weniger l. in h. W., Ä. und PAe.; gibt mit bei 0° gesättigtem NH<sub>3</sub> nach 3 tägigen Stehen bei 25° oder mit einem großen Überschuß von fl. NH<sub>3</sub> nach 2 Tagen  *$\alpha$ -Oxyisocapronyl-l-prolinamid*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (228,17) = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(OH)CO·NC<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO·NH<sub>2</sub>; mkr. büschelartig beisammen liegende Nadelchen (aus Essigester), meist abgebrochene Prismen (aus W.), bitter, F. 123—124° (korr.); ll. in A., Chlf., l. in W. u. Aceton, unl. in Ä. u. PAe.; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> (0,1640 g gel. in W. zu 6,5610 g) = -78,3°; entwickelt gegen 140—145° NH<sub>3</sub> und bildet dann  *$\alpha$ -Oxyisocapronyl-l-prolinlacton*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N (211,14) (I); entsteht auch aus l- $\alpha$ -Bromisocapronyl-l-prolin mit Alkali; dünne, schwach bittere Nadeln (aus 50 Tln. h. W.), ist bei 164° (korr.) geschmolzen; swl. in k. W., l. in A., Aceton und Essigester, kaum l. in Ä. und PAe.; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> in ca. 3%ig. Lsg. in Eg. = -166,8°; ll. in verd. Alkalien in der Wärme, die abgekühlte Lsg. bleibt beim Übersättigen mit HCl zunächst klar, beim Erhitzen der Lsg. krystallisiert aber das Anhydrid aus. — *Inaktives Oxyisocapronylprolinamid*; gibt beim Kochen mit SS. oder Alkalien oder beim Schm. viel NH<sub>3</sub> ab; gibt bei der Hydrolyse mit HCl NH<sub>3</sub>, dl- $\alpha$ -Oxyisocapronsäure und dl-Prolin. — *Zinksalz der dl- $\alpha$ -Oxyisocapronsäure*, Zn·C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub> (327,57); glänzende Blättchen (aus W.) mit 2 Mol. Krystallwasser. — *Inaktives Oxyisocapronylprolinlacton*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N (211,14), F. 124° (korr.). (LIEBIGS Ann. 363. 118—35. 12/10. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

### Emil Fischer und Helmuth Scheibler, 3. *Derivate der aktiven Valine.*

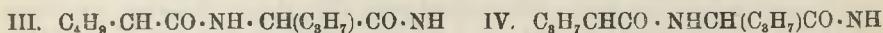
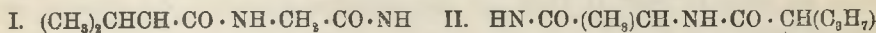
Von den Dipeptiden der aktiven Valine (Dipeptide der inaktiven siehe E. FISCHER, SCHENKEL, LIEBIGS Ann. 354. 12; C. 1907. II. 458), die wegen der bei der partiellen Hydrolyse der Proteine entstehenden Prodd. und wegen der WALDENschen Umkehrung (vgl. S. 1420) interessant sind, gelingt am leichtesten die Synthese der Dipeptide, welche Valin am Ende der Kette enthalten, da sowohl die Kuppelung der aktiven Valine mit den Halogenfettsäurechloriden, als auch die nachträgliche Amidierung mit wss. NH<sub>3</sub> ziemlich glatt vonstatten geht. Die Vf. haben Glycyl-d-valin, l-Alanyl-d-valin und l-Leucyl-d-valin nebst ihren Anhydriden dargestellt. Schwieriger ist die Darst. von Dipeptiden mit dem aktiven Radikal Valyl. Die Kombination von  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure mit Glykokoll und aktivem Valin erfolgt leicht, dagegen finden bei der Amidierung der beiden Bromisovalerylamino-säuren Nebenkk. statt. Wegen der Gefahr der Racemisierung wurde diese bei gewöhn-

licher Temp. und mit einem großen Überschuß von trockenem, flüssigen  $\text{NH}_3$  ausgeführt. Die Vff. erhielten so d-Valylglycin aus d- $\alpha$ -Bromisovalerylglycin und l-Valyl-d-valin aus l- $\alpha$ -Bromisovaleryl-d-valin. Ihre Konfiguration wurde durch die Hydrolyse festgestellt. Das erste gibt ein Gemisch von d-Valin u. Glykokoll, das zweite verwandelt sich vollständig in racemisches Valin. Ferner entsteht aus dem Methylester des zweiten Dipeptids ein gänzlich inaktives Anhydrid, das die Vff. als trans-Valinanhydrid bezeichnen. Glycyl-d-valinanhydrid verdient besondere Beachtung wegen seiner auffallenden physikalischen Eigenschaften und der Ähnlichkeit mit einem Prod., welches E. FISCHER u. E. ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3558; C. 1907. II. 1636) bei der partiellen Hydrolyse des Elastins erhalten haben.

Experimenteller Teil. *Chloracetyl-d-valin*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NCl}$  (Mol.-Gew. 193,55) =  $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CO}_2\text{H}$ ; aus 10 g d-Valin, gelöst in 42,5 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. NaOH, unter Kühlung mit 19,3 g Chloracetylchlorid und 93,5 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. NaOH; öfters zu Zwillingen verwachsene Prismen (aus 5 Tln. kochendem W.), fast rechtwinklige Tafeln (aus A.), dünne gestreifte Platten (aus viel Ä. u. wenig PAe.), sintert gegen  $109^\circ$ , F.  $113\text{--}115^\circ$  (korr.); ll. in A., Methylalkohol, Ä., Chlf., Aceton u. Essigester, wl. in Bzl. u. PAe.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  (0,5051 gelöst in A. zu 5,0115 g) =  $+15,8^\circ$ ; gibt (10 g) mit 200 ccm wss.  $\text{NH}_3$  von 25% nach 3-tägigem Stehen bei  $25^\circ$  *Glycyl-d-valin*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$  (174,13) =  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CO}_2\text{H}$ ; mkr., kugelig oder büschelig verwachsene Nadelchen (aus wenig h. W. und viel h. absol. A.), sintert von  $239^\circ$  (korr.) ab, schm. gegen  $254^\circ$  (korr.) zu einer dunkelbraunen Fl.; schmeckt fade u. schwach anästhesierend, l. in etwa 2 Tln. k. W.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  (0,3770 g gel. in W. zu 3,7979 g) =  $-19,6^\circ$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  (0,2130 g gel. in  $\frac{1}{1}$ -n. HCl zu 2,1488 g) =  $-10,5^\circ$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  (0,2088 g gel. in  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH zu 2,2553 g) =  $-6,9^\circ$ . — HCl-Salz; strahlig verwachsene Nadeln oder Prismen. — Cu-Salz; vielfach verwachsene mkr. Prismen aus der blauen wss. Lsg., swl. in A. — *Glycyl-d-valinmethylesterchlorhydrat*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$  (224,60); entsteht als Zwischenprod. bei der Darst. des Glycyl-d-valinanhydrids; büschelförmig verwachsene Nadeln (aus wenig Methylalkohol + einem Gemisch aus 10 Tln. Ä. + 1 Tl. PAe); ll. in W., A. u. Methylalkohol, wl. in Ä., Essigester u. Bzl. — *Glycyl-d-valinanhydrid*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$  (156,11) (L); man leitet in Methylalkohol suspendiertes Glycyl-d-valin gasförmige HCl unter Wasserkühlung bis zur Sättigung und behandelt das krystallisierte Prod. mit bei  $0^\circ$  gesättigtem methylalkoh.  $\text{NH}_3$ . Flechtwerk von verfilzten Nadeln (aus 10–12 Tln. kochendem Wasser); sintert gegen  $260^\circ$  und schm. gegen  $266^\circ$  (korr.) zu einer schwach braunen Fl., l. in 40–50 Tln. k. W.; eine  $5\frac{1}{3}\%$ ig. warme Lsg. geseht beim Erkalten zu einer krystallisierenden Gallerte; swl. in k. A., 0,1 g löst sich in 9 ccm h. A., diese Lsg. bildet beim Erkalten eine Gallerte, die nicht krystallisiert; sl. in Eg., wl. in h. Essigester, swl. in Aceton u. Bzl., fast unl. in Ä. oder Chlf.; schmeckt in wss. Lsg. bitter; sublimiert leicht nach KEMPF, bei  $100^\circ$  u. 15 mm Druck zu  $0,5\%$ , bei  $150^\circ$  u. 0,5 mm vollständig ohne wesentliche Racemisation;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in Eg.-Lsg. (0,2922 g gel. zu 2,8811 g) =  $+20,8^\circ$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in W. (0,1911 g gel. zu 9,5723 g) =  $+32,7^\circ$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in absol. A. (0,0756 g gel. zu 14,0852 g) =  $+41^\circ$  ( $\pm 1^\circ$ ).

d- $\alpha$ -Brompropionyl-d-valin,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr}$  (252,08) =  $\text{CH}_3\text{CHBrCO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CO}_2\text{H}$ . Die d- $\alpha$ -Brompropionsäure (aus l-Alanin dargestellt) drehte im 1 dm-Rohr bei  $20^\circ$  u. Na-Licht  $41,9^\circ$  nach rechts; das Chlorid (15 g) wurde nach E. FISCHER, WARBURG (LIEBIGS Ann. 340. 171; C. 1905. II. 308) dargestellt und mit 51 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. NaOH zu einer Lsg. von 10 g d-Valin in 42,5 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. NaOH zugesetzt; federartig verwachsene,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ähnliche Krystalle (aus der 15-fachen Menge von 2 Tln. W. u. 1 Tl. A.); derbe, flächenreiche Krystalle (aus h. Bzl. oder A. oder Ä.), F.  $180^\circ$  (korr.) unter Gasentw. und allmählicher Gelbfärbung, ll. in Methylalkohol, A., Ä., Aceton u. Essigester, l. in Chlf. u. Bzl.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in absol. A. (0,4210 g gel.

zu 4,1131 g) = + 20,8°; gibt mit 25%ig.  $\text{NH}_3$  bei 3-täg. Stehen bei 25° *d-Alanyl-d-valin*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$  (188,14) =  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ ; mkr. Nadeln oder Prismen (aus wenig h. W. + viel h. A.), dreieckige Platten (beim Eingießen der konz. wss. Lsg. in viel h. A.), F. gegen 265° (korr.) zu einer dunkel gefärbten Fl., sl. in W., swl. in absol. A., l. in verd. A. und Methylalkohol;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in  $\frac{1}{1}$ -n. HCl (0,4012 g gel. zu 4,0643 g) = - 1,9°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH (0,2183 g gel. zu 2,3017 g) = - 4,5°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{30}$  in W. (0,4422 g gel. zu 4,4512 g) = - 5,9°; beim Umkrystallisieren nimmt das Drehungsvermögen etwas ab; gibt mit Methylalkohol u. HCl, dann mit methylalkoh.  $\text{NH}_3$  *d-Alanyl-d-valin*anhydrid,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  (170,13) (II);



weiße, verfilzte, bitter schmeckende Nadeln (aus 50 Tln. kochendem W.), schm. gegen 268—270° (korr.) zu einer braunen Fl.; ll. in trockenem Eg., zll. in h. A. u. Methylalkohol, l. in h. W., Essigester u. Aceton, wl. in Bzl., unl. in Ä;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in Eg. (0,1683 g gel. zu 1,6787 g) = - 29,3°.

*d-α-Bromisocapronyl-d-valin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NBr}$  (294,12) =  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHBrCO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ; aus 5 g d-Valin, gel. in 21,3 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. NaOH, 9,1 g d-α-Bromisocapronylchlorid u. 25,5 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. NaOH; derbe, flächenreiche Krystalle (aus 4 Tln. sd. 50%ig. A.), F. 150—151° (korr.), schmeckt unangenehm bitter; ll. in A. und Methylalkohol, Essigester u. Aceton, l. in Ä., Chlf., Bzl. u. Toluol, swl. in h. W., nahezu unl. in PAe.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in absol. A. (0,4048 g, gelöst zu 4,0686 g) = + 24,2°; gibt mit der 5-fachen Menge  $\text{NH}_3$  von 25% nach 7-tägigem Stehen bei 25° *l-Leucyl-d-valin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$  (230,19) =  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ ; häufig spießartige oder prismenförmige, bisweilen büschelförmig verwachsene Krystalle (aus 10 Tln. eines h. Gemisches von 2 Tln. A. und 1 Tl. W.), enthält 11,7% Krystallwasser, die lufttrockene Substanz noch 4,40%; verliert beim Erhitzen Krystallwasser und schm. gegen 282° (korr.) unter geringer Gasentw., wahrscheinlich unter B. des Anhydrids; schmeckt bitter und etwas süß; zll. in W., l. in etwa 300 Tln. h. A.; in einem Gemisch von 2 Tln. A. und 1 Tl. W. in der Wärme leichter l. als im gleichen Vol. h. W.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{30}$  in W. (0,1511 g lufttrocken = 0,1445 g wasserfrei, gel. zu 1,4535 g) = + 18,0°; gibt über den Methylester mit methylalkoh.  $\text{NH}_3$  *l-Leucyl-d-valin*anhydrid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  (230,19) (III.); mkr., kugelig verwachsene Nadeln (aus 40 Tln. h. A.), schm. gegen 282° (korr.); ll. in Eg.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  in Eg. (0,0827 g, gel. zu 1,6060 g) = - 46,5°; die zweite Krystallisation hat  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  in Eg. (0,0792 g, gel. zu 1,5850) = - 50,2°.

*l-α-Bromisovaleryl-d-valin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NBr}$  (280,11) =  $\text{C}_8\text{H}_7\text{CHBrCO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ ; die zur Darst. nötige *l-α-Bromisovaleriansäure* und das Chlorid wurden so hergestellt wie die d-Verbb.; 5 g d-Valin wurden dann in 21,3 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. NaOH gel. und unter Kühlung 8,5 g *l-α-Bromisovalerylchlorid* und 25,5 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. NaOH zugegeben; Krystalle (aus h. Chlf. oder Bzl. oder h. W.), sintert gegen 157°, F. 163 bis 165° (korr.), ll. in A. u. Aceton, l. in Ä., zwl. in h. W., die wss. Lsg. schmeckt bitter, fast unl. in PAe.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  in absol. A. (0,2199 g, gel. zu 2,3184 g) = - 22,6°; gibt mit der fünffachen Menge von fl.  $\text{NH}_3$  bei 25° nach 5 Tagen *l-Valyl-d-valin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$  (216,17) =  $\text{C}_8\text{H}_7\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ ; häufig büschelartig verwachsene, schwach bittere Nadeln (mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser?), F. nicht ganz konstant gegen 308° (korr.), ll. in W., wl. in absol. A.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{30}$  in wss. Lsg. (0,1474 g = 0,1427 g wasserfrei gel. zu 1,4406 g) = - 70,6°, vielleicht optisch nicht einheitlich. — HCl-Salz; fast quadratische Krystalle, ll. in W. — *Chlorhydrat des Methylesters*, kugelig verwachsene Nadeln; gibt mit methylalkoh.  $\text{NH}_3$  *trans-Valin*anhydrid,



$C_{10}H_{18}O_5N_2$  (198,16) (IV.); schief abgeschnittene, verwachsene, dreiseitige Säulen (aus 200 Tln. A.), F. 316—318° (korr.), fast unl. in W., wl. in organ. Lösungsmitteln; zeigt in 2,2%ig. Eg.-Lsg. keine wahrnehmbare Drehung.

*d*-Valylglycin,  $C_8H_{14}O_3N_2$  (174,13) =  $C_8H_7CH(NH_2)CO \cdot NHCH_2CO_2H$ ; aus *d*- $\alpha$ -Bromisovalerylglycin und der fünffachen Menge von fl.  $NH_3$  bei 25° nach 4 Tagen; zentrisch verwachsene, kurze Prismen (aus W. + 10 Tln. A. +  $\frac{1}{5}$  Ä.), verwittern an der Luft; sintern von 245° an unter Braunfärbung, F. gegen 272° (korr.), 8° höher als das Isomere; sl. in wenig W. enthaltendem A.; ist wohl ein Gemisch von hauptsächlich aktivem Dipeptid mit wechselnden Mengen Racemkörper;  $[\alpha]_D^{20}$  in W. (0,1656 g, gel. zu 1,6898 g) = +89,8° u., nochmals umkrystallisiert (0,1744 g, gel. zu 1,6793 g) = +93,6°; in HCl ist die Drehung geringer (+39,4°). Bei der Darst. bildet sich ein krystallisiertes Nebenprod., Prismen, die sauer schmecken und reagieren. (LIEBIGS Ann. 363. 136—68. 12/10. Chem. Inst. der Univ. Berlin.)

BLOCH.

Emil Abderhalden und Alfred Hirszowski, *Synthese von Polypeptiden. XXVIII. Derivate des Glykokolls, d-Alanins, l-Leucins und l-Tyrosins.* (XXVII. vgl. vorsteh. Ref.) E. FISCHER u. E. ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3544; C. 1907. II. 1636) hatten durch partielle Hydrolyse des Seidenfibroins ein Tetrapeptid aus 2 Mol. Glykokoll, 1 Mol. *d*-Alanin u. 1 Mol. *l*-Tyrosin erhalten. Als Beitrag zur synthetischen B. eines derartig zusammengesetzten Tetrapeptids stellten Vf. *Glycyl-d-alanyl-l-tyrosin* dar. Es wurden ferner folgende Peptide gewonnen: *d-Alanyl-l-tyrosin*, *l-Leucyl-l-tyrosin*, *d-Alanyl-diglycyl-glycin* u. *d-Alanyl-3,5-dijod-l-tyrosin*. Die Darst. des *d*-Alanyl-*l*-tyrosins und des *l*-Leucyl-*l*-tyrosins geschah durch Kuppelung der entsprechenden Halogenacylchloride mit Tyrosinester, Verseifung und Amidierung des Kuppelungsprod.

Experimenteller Teil. *d*- $\alpha$ -Brompropionyl-*l*-tyrosinäthylester,  $CH_3 \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH \cdot CH \cdot (COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Salzsaurer Tyrosinester u. *d*- $\alpha$ -Brompropionylchlorid wurden in äquivalenten Mengen unter Zugabe der zur Bindung der HCl nötigen Menge Alkali (2 Äq.) in Chloroformlsg. unter guter Kühlung gekuppelt. Der eingeengte Chloroformextrakt liefert nach dem Versetzen mit PAe. das krystallisierte Kuppelungsprod. Aus W. in büschelförmig angeordneten, langgestreckten Blättchen. F. 133,5—134,5° (korr.), swl. in k. W., zwl. in k. Bzl. u. Ä., ll. in h. W., Bzl., Chlf., A., Essigester, Aceton, unl. in PAe. Gibt die MILLONsche Rk. — *d*- $\alpha$ -Brompropionyl-*l*-tyrosin,  $CH_3 \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. durch Verseifen des Esters mit 2 Mol. n. NaOH u. Ansäuern mit der äquivalenten Menge n. HCl. Ll. in A., Aceton, Essigester u. h. W., wl. in k. W., unl. in Ä., PAe., Chlf., u. Bzl. Aus Essigester in feinen, auf beiden Seiten zugespitzten Blättchen. Sintert bei 156°, F. 165,2° (korr.). Gibt mit  $NH_3$  bei 3-tägigem Stehen *d*-Alanyl-*l*-tyrosin. Krystallisiert aus W. in großen, sechsseitigen, hexagonalen Tafeln. Ll. in h., wl. in k. W., unl. in A., Ä. u. PAe. F. 202,3° (korr.) 0,2094 g in 10,0324 g W. drehen im 1 dm-Rohr bei 20° + 0,89°,  $d_4^{20} = 1,009$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +43,14^\circ$ . MILLONsche und Xanthoproteinrk. positiv, Biuretrk. negativ. Mit Phosphorwolframsäure in konz. wss. Lsg. keine Fällung. Von aktivem Pankreassaft wird es gespalten. — *d*- $\alpha$ -Brompropionyl-3,5-dijod-*l*-tyrosin,  $CH_3 \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3J_2 \cdot OH$ . *d*- $\alpha$ -Brompropionyl-*l*-tyrosinäthylester wird in 2 Mol. Alkali gel. und mit einer Chlf.-Lsg. von 4 Äquivalent J und weiteren 2 Mol. n. NaOH versetzt. Beim Ansäuern mit verd. HCl fällt das Jodierungsprod. aus. Aus A. u. W. in zu Rosetten vereinigten, langgestreckten, dünnen Nadeln. F. 217,3° (korr.). Ll. in Aceton, Essigester und A., unl. in W., Chlf., Bzl., Ä. und PAe. MILLONsche Rk. negativ. Bei 3-tägigem Stehen mit  $NH_3$  bildet sich *d*-Alanyl-3,5-dijod-*l*-tyrosin,  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3J_2 \cdot OH$ . Gelbfärbung bei 188°, F. (unter Zers.) 231,5° (korr.). Unl. in W., A., Aceton, Ä., PAe., Bzl.,

Essigester, Chlf, Methylalkohol, swl. in NaOH, l. in  $\text{NH}_3$ . MILLONSche u. Biuretrk. negativ, Xanthonproteinrk. vorhanden. — *d*- $\alpha$ -Bromisocapronyl-*l*-tyrosin,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . B. aus Bromisocapronylchlorid u. Tyrosinester analog wie beim Brompropionyl-*l*-tyrosin (vgl. oben) Das Kuppelungsprod. wurde sofort verseift. Amorphes Pulver, sintert bei  $118^\circ$ . F.  $141,5^\circ$  (korr.). Bei 4-tägigem Stehen mit 25%igem  $\text{NH}_3$  entsteht *l*-Leucyl-*l*-tyrosin,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . Aus W. + A. als amorphes Pulver. Bei  $231^\circ$  Gelbfärbung. F. unter Zers. bei  $268,7$ — $269,7$  (korr.) Zwl. in k. W., in A. swl., in Ä. unl. MILLONSche und Xanthoproteinrk. positiv, Biuretrk. negativ. Mit Phosphorwolframsäure entsteht in wss. Lsg. ein im Überschuß des Fällungsmittels l. Nd. — *Chloracetyl-d*-alanyl-*l*-tyrosin,  $\text{CH}_2(\text{Cl}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . B. aus *d*-Alanyl-*l*-tyrosin und Chloracetylchlorid. Amorphes Pulver aus A. + Ä. Sintert bei  $97^\circ$ , F.  $108^\circ$ , zersetzt sich bei  $236^\circ$ . L. in A. u. Aceton. MILLONSche Rk. positiv. Gibt mit  $\text{NH}_3$  *Glycyl-d*-alanyl-*l*-tyrosin,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . Aus W. + A. als amorphes Pulver, bei  $193^\circ$  Gelbfärbung, zersetzt sich bei  $208^\circ$  (korr.), l. in W., unl. in A. Ä., PAe., Chlf., Aceton, Essigester.  $0,2084$  g in  $4,4354$  g W. drehen im 1 dm-Rohr das Na-Licht um  $-0,22^\circ$ .  $D_{20}^{24} = 1,0149$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4,83$ . MILLONSche und Xanthoproteinrk. positiv. Die alkal. Lsg. gibt mit verd.  $\text{CuSO}_4$  eine violette Färbung. Mit Phosphorwolframsäure entsteht ein im Überschuß des Fällungsmittels l. Nd. Mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in konz. wss. Lsg. schwache Trübung.

*d*- $\alpha$ -Brompropionyl-diglycylglycin, aus Diglycylglycin u.  $\alpha$ -Brompropionylchlorid. Aus h. W. in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln. Bei  $183^\circ$  Braunfärbung. F. bei  $189,5^\circ$  (korr.), l. in h. W., unl. in A., Aceton, Ä., PAe., Bzl., Chlf. Gibt mit  $\text{NH}_3$  *d*-Alanyl-diglycylglycin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus W. + A. in feinen Nadeln. F. unter Zers.  $249$ — $250^\circ$  (korr.).

Bei  $229,3^\circ$  Gelbfärbung. Zl. in W., swl. in A., Aceton u. Essigester. Alkal. Lsg. wird mit verd.  $\text{CuSO}_4$  rosarot. Mit Phosphorwolframsäure entsteht ein im Überschuß des Fällungsmittels ll. Nd.  $0,2654$  g in  $8,0654$  g W. drehen das Na-Licht im 1 dm-Rohr  $+0,87^\circ$ .  $D_{20}^{24} = 1,0116$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +26,99$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2840—51. 26/9. [11.8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ. u. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Markus Guggenheim, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis von Derivaten des 3,5-Dijod-l-tyrosins* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1237; C. 1908. I. 2039). Vff. stellten folgende Verbb. dar: *Jodacetylchlorid*, *Jodessigsäureanhydrid*, *Jodacetyltyrosinäthylester*, *Jodacetyl-3,5-dijod-l-tyrosin*, *d,l*- $\alpha$ -Jodpropionsäure, *d,l*- $\alpha$ -Jodpropionylchlorid, *d,l*- $\alpha$ -Jodpropionyltyrosinäthylester, *d,l*- $\alpha$ -Jodpropionyl-3,5-dijod-l-tyrosin, *d,l*-Alanyl-3,5-dijod-l-tyrosin. Die Verss. wurden unternommen, um durch Kenntnis einer größeren Anzahl jodhaltiger Peptide das Studium der bei der partiellen Hydrolyse jodhaltiger Proteine entstehenden Abbauprod. zu erleichtern. Ferner sollte die Verwertbarkeit jodhaltiger Acylchloride beim Kuppeln mit Aminosäuren geprüft werden.

Experimentelles. *Jodessigsäure* Darst. *Jodacetylchlorid*,  $\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ . B. aus Jodessigsäure und Thionylchlorid bei  $45$ — $50^\circ$ .  $\text{Kp}_{16}$   $49$ — $52^\circ$ . Schweres, durch freies Jod gelbbraun gefärbtes Öl.  $D_{20}^{25} 2,25$ . — *Jodessigsäureanhydrid*,  $(\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2 \cdot \text{O}$ . B. aus Jodacetylchlorid, ll. in Chlf., PAe. u. Ä., swl. in k. W. u. k. A. Mit w. W. u. A. zers. es sich unter B. von Jodessigsäure, bezw. deren Ester. Klare, sechsseitige Kristallplatten. F.  $46^\circ$ . — *Jodacetyl-l-tyrosinäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ . Aus Tyrosinesterchlorhydrat u. Jodacetylchlorid in der beim Chloracetyltyrosinester (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2486; C. 1904. II. 425) beschriebenen Weise. Aus Chlf. + PAe. und h. Bzl. in rhombischen Platten.

F. 120° (korr.). Wl. in h. W., ll. in A., Chlf., h. Bzl. — *Jodacetyl-3,5-dijod-l-tyrosin*,  $C_6H_3(OH)J_2 \cdot CH \cdot (CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2J$ . B. aus Jodacetyltyrosinester, 4 Mol. NaOH u. 4 Äquivalenten J in Chlf. Beim Ansäuern der wss. Lsg. mit 2 Mol. HCl fällt das Jodierungsprod. in amorphen Flocken aus, die aus A. + W. zu prismatischen, zu Drusen vereinigten Nadeln krystallisieren. Bei 190° Bräunung, bei 209° (korr.) Zers. Mit  $NH_3$  bildet sich Glycyl-3,5-dijod-l-tyrosin. F. 228,5° (korr.) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 1237; C. 1908. I. 2039). — *d,l- $\alpha$ -Jodpropionsäure*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot J \cdot CO_2H$ . (LIEBIGS Ann. 144. 352; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4392–95; C. 1904. I. 259.) D. Aus *d,l- $\alpha$ -Brompropionsäure* u. KJ in wss. Lsg. bei 50°. Die mit Ä. extrahierte S. wurde unter stark vermindertem Druck destilliert. Kp.<sub>0,8</sub> 105°. Farblose Krystalle, ll. in allen Lösungsmitteln außer PAe. F. 45,5° (korr.). Es gelang nicht, in analoger Weise *d-Jodpropionsäure* aus *d-Brompropionsäure* u. KJ darzustellen, da vollständige Racemisation eintrat. — *d,l- $\alpha$ -Jodpropionylchlorid* aus Jodpropionsäure und Thionylchlorid. Kp.<sub>15</sub> 51–53°. Braungelbes, stechend riechendes Öl. D.<sup>25</sup> 1,989. Färbt sich beim Aufbewahren dunkelbraunrot. Mit Tyrosinester gekuppelt entsteht *d,l- $\alpha$ -Jodpropionyl-l-tyrosinäthylester*,  $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CHJ \cdot CH_3$ . Aus h. Bzl. in farblosen Platten. F. 126°. Am Lichte Gelbfärbung. — *d,l- $\alpha$ -Jodpropionyl 3,5-dijod-l-tyrosin*,  $C_6H_3(OH)J_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHJ \cdot CH_3$ . D. analog wie beim Jodacetyldijodtyrosin (s. oben). Aus A. + W. in feinen Nadeln. Wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Aceton. Bräunung bei 190°, F. 210,5° (korr.). Mit  $NH_3$  entsteht *d,l-Alanyl-3,5-dijod-l-tyrosin*,  $C_6H_3 \cdot (OH) \cdot J_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot (NH_2) \cdot CH_3$ . F. 217–219°. 0,2508 g in 3,6206 g 25%ig.  $NH_3$  drehen das Na-Licht + 2,95°. D. 0,9596.  $[\alpha]_D^{20} = +47,23$  ( $\pm 0,32$ ). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2852–57. 26/9. [11/8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ. u. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

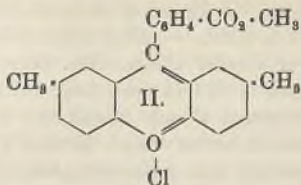
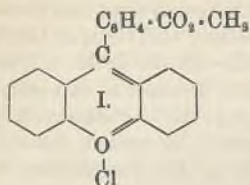
**Emil Abderhalden und Louis Baumann**, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis von l-Tryptophan enthaltenden Polypeptiden*. Im Anschluß an die Unters. von ABDERHALDEN u. KEMPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2737; C. 1907. II. 462) wurden folgende Verb. neu dargestellt: *Jodacetyl-l-tryptophan*, *d,l- $\alpha$ -Jodpropionyl-l-tryptophanmethylester* *d,l-Alanyl-l-tryptophananhydrid*.

Experimentelles. *Jodacetyl-l-tryptophan*. Aus Jodacetylchlorid u. l-Tryptophan in wss.-alkal. Lsg. Aus A. + W. in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Bräunt sich bei 152°, zers. sich bei 175–176°. Ll. in A., Aceton, Essigäther, wl. in W., Chlf., Ä., unl. in Bzl. u. PAe. 0,3191 g in 6,1560 g A. drehen im 1 dm-Rohr das polarisierte Licht +1,25°.  $[\alpha]_D^{20} = +31,32$ . Mit  $NH_3$  entsteht das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2737; C. 1907. II. 462) beschriebene Glycyl-l-tryptophan. — *d,l- $\alpha$ -Jodpropionyl-l-tryptophanmethylester*. B. durch Kuppelung von Tryptophanmethylesterchlorhydrat und Jodpropionylchlorid in Chlf.-Lsg. Aus h. Bzl. in zu Rosetten vereinigten Nadelchen, l. in w. Chlf., Aceton, A., Essigester, unl. in PAe. und W. F. 145–146 (unkorr.). Keine wahrnehmbare optische Aktivität. Mit n. Alkali schwer verseifbar. In mit  $NH_3$  gesättigtem absol.  $CH_3OH$  scheidet sich nach 24 Stdn. *d,l-Alanyl-l-tryptophananhydrid* krystallinisch ab. Aus 50%igem A. in zu Büscheln vereinigten prismatischen Blättchen. L. in W., w. Eg. u. viel h. A. In Ä., Chlf., Essigester, Bzl. u. PAe. unl., swl. in n. HCl, 0,0822 g in 8,6011 g Eg. drehen im 2 dm-Rohr +1,73°. D. 1,05.  $[\alpha]_D^{20} = +87,03$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2857–60. 26/9. [11/8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ. u. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

**Arthur G. Green und Percy E. King**, *Über die chinoiden Estersalze des Fluorans*. Zum Vergleich mit den von den Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3724; C. 1907. II. 1695) erhaltenen Oxoniumsalzen aus Hydrochinonphthalein wurden die

entsprechenden Oxoniumsalze der Fluoranester nach dem früher beschriebenen Methylierungsverf. aus Fluoran und Dimethylfluoran dargestellt. Die Methylierung erfolgt in der Lactongruppe. Die gelb gefärbten Oxoniumsalze konnten infolge ihrer großen Löslichkeit und geringen Beständigkeit nur als Doppelsalze ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ -Doppelsalze) isoliert werden. Ihre Zus. entspricht den für die Chloride gegebenen



Formeln I. und II. Sie besitzen o-chinoide Struktur; von den Salzen aus Hydrochinonphthalein unterscheiden sie sich durch die etwas gelbere Farbe und größere Unbeständigkeit. Von W.

oder Alkalien werden sie rasch dissoziiert und gleichzeitig verseift.

**Fluoranmethylesteroxoniumchlorid (I).** Leitet man durch eine erwärmte Mischung von Fluoran und Methylalkohol  $\text{HCl}$ -Gas u. fügt allmählich 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, so geht das Lacton in Lsg. Die hierbei erhaltene orange-gelbe, grüngelb fluoreszierende Lsg. wird beim Eingießen in W. gelb und scheidet beim Stehen Fluoran ab. Das Oxoniumsalz läßt sich nicht isolieren. Die Esterifizierung erfolgt auch bei Verwendung von  $\text{ZnCl}_2$  an Stelle von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; auch in diesem Fall kann das Prod. infolge seiner großen Löslichkeit nicht isoliert werden. — Das  $\text{SnCl}_4$ -Doppelsalz,  $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OCl}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{SnCl}_4$ , wird aus Fluoran, Methylalkohol u. wasserfreiem  $\text{SnCl}_4$  erhalten, wenn man den Alkohol und das Chlorid portionsweise hinzugibt, das Gemisch abwechselnd erhitzt u. mit  $\text{HCl}$  sättigt. Orangefarbene, prismatische Krystalle; l. in W. mit gelber Farbe; zers. sich in wss. Lsg. beim Stehen oder Erwärmen unter Bildung von Fluoran. — **Fluoranäthylesteroxoniumchlorid.**  $\text{SnCl}_4$ -Doppelsalz,  $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OCl}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{SnCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ . Analog dem Methylestersalz mittels absol. A. dargestellt. Gelbe, prismatische Krystalle. — **Dimethylfluoranmethylesteroxoniumchlorid (II).**  $\text{SnCl}_4$ -Doppelsalz, wie oben aus Dimethylfluoran (aus Phthalsäureanhydrid und p-Kresol), Methylalkohol u.  $\text{SnCl}_4$  gewonnen. Gelbe Blättchen, zll. in W. mit gelber Farbe; zers. sich in wss. Lsg. unter B. von Dimethylfluoran. —  $\text{ZnCl}_2$ -Doppelsalze.  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{OCl}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{ZnCl}_2$ . Bei 2—3-stünd. Stehen der Lsg., die aus 2 g Dimethylfluoran, 50 ccm Methylalkohol u. 25 g  $\text{ZnCl}_2$  erhalten wird, wenn man den A. und das Salz portionsweise hinzugibt, während das Gemisch abwechselnd mit  $\text{HCl}$  gesättigt und erwärmt wird, oder durch Esterifizierung von Dimethylfluoran (2 g) mit 40 ccm Methylalkohol und 40 g  $\text{ZnCl}_2$  und durch Fällung des Prod. mit einem Gemisch gleicher Volumina  $\text{NaCl}$ -Lsg. u. konz.  $\text{HCl}$ . Orangefarbene Krystalle. —  $[\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{OCl}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)]_2\text{ZnCl}_2$ . Aus 2 g Dimethylfluoran, 20 ccm Methylalkohol und 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim Behandeln mit  $\text{HCl}$ -Gas. Orangefarbene Krystalle. Das **Dimethylfluoranäthylesteroxoniumchlorid**, das dem eben beschriebenen gleicht, wurde in analoger Weise als  $\text{SnCl}_4$ - und  $\text{ZnCl}_2$ -Doppelsalz isoliert. — 3,3'-Dichlorfluoran gibt bei der Esterifizierung eine gelbe Lsg. Die Veresterung ist aber unvollständig. Die erhaltene gelbe Lsg. entfärbt sich allmählich unter Abscheidung von Dichlorfluoran. — Bei dem 3,3'-Dinitrofluoran ließ sich unter gleichen Bedingungen eine Esterifizierung nicht feststellen.

Das 3,3'-Dichlorfluoran,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$ , wird durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid, p-Chlorphenol und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 150—160° erhalten; Krystalle aus Pyridin, F. 256—258°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3434—40. 24/10. [1/10.] Leeds. Abt. f. Färberei d. Univ.)

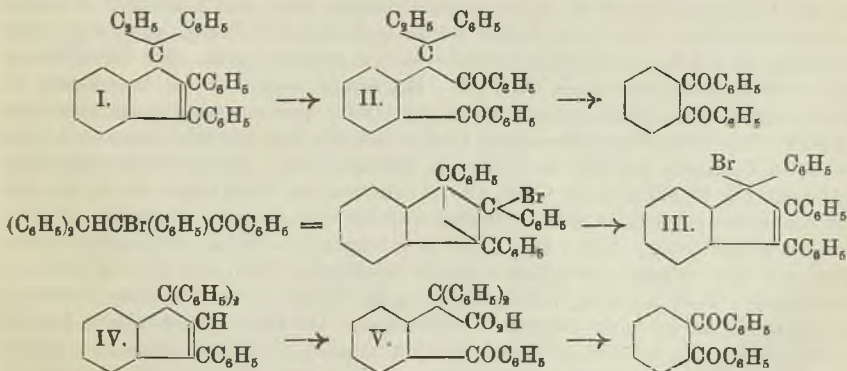
SCHMIDT.

E. P. Kohler, *Triphenylindin und einige Derivate desselben*. Vf. hat früher

(Amer. Chem. Journ. 38. 559; C. 1908. I. 225) gezeigt, daß bei der Einw. von konz. alkoh. KOH auf  $\alpha$ -Bromtriphenylpropiophenon entsprechend der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CHCBr(C_6H_5)COC_6H_5 + KOH = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)COC_6H_5 + KBr + H_2O$$

Diphenylbenzalacetophenon entsteht. Neben dem ungesättigten Keton wird dabei immer in kleinen Mengen eine in großen, farblosen Krystallen aus der Lsg. sich abscheidende Verb. erhalten, die höher schm., als das Keton. Sie konnte nun in etwas größeren Mengen dargestellt und ihre Zus. als  $C_{29}H_{24}O$  ermittelt werden. Eine solche Verb. könnte durch Addition von A. an das ungesättigte Keton entstehen. Da aber das ungesättigte Keton auch bei langem Kochen mit alkoh. KOH nicht verändert wird, so muß die Verb.  $C_{29}H_{24}O$  aus dem Bromketon selbst entstehen, und zwar entweder durch Ersatz von Br durch  $OC_6H_5$  und darauffolgende Abspaltung von W. oder umgekehrt durch Abspaltung von W. und darauffolgenden Ersatz des Br. Bei langem Stehen einer alkoh. Lsg. des  $\alpha$ -Bromtriphenylpropiophenons wird Br durch  $OC_6H_5$  ersetzt, ohne daß eine Spur der Verbindung  $C_{29}H_{24}O$  entsteht. Das so gewonnene Äthoxyketon konnte auf keine Weise in die Verb.  $C_{29}H_{24}O$  übergeführt werden. Dagegen läßt sich aus dem Bromketon durch Erhitzen für sich oder in Lsg. leicht 1 Mol. W. abspalten. Dabei entsteht fast quantitativ ein Bromid  $C_{27}H_{19}Br$ . Da dieses Bromid beim Auflösen in A. in die Verb.  $C_{29}H_{24}O$  übergeht, muß letztere ein Äther  $C_{24}H_{19}OC_6H_5$  sein. Die Struktur dieses Äthers wurde durch die folgenden Umwandlungen festgestellt. Sowohl das Bromid, als auch der Äther werden in Eg. durch  $CrO_2$  leicht oxydiert. Als Hauptprodd. entstehen aus beiden Verbb. Benzoesäure und o-Dibenzoylbenzol. Die B. von o-Dibenzoylbenzol beweist das Vorhandensein eines einen Benzolring enthaltenen kondensierten Ringsystems und zeigt die Stellung zweier  $C_6H_5$ -Gruppen. Um den Charakter des zweiten Rings und die Stellung der anderen Gruppen zu ermitteln, wurde im Bromid  $C_{27}H_{19}Br$  Br mittels  $C_2H_5MgBr$  durch  $C_2H_5$  ersetzt. Aus dem so dargestellten KW-stoff  $C_{27}H_{19}C_2H_5$  entsteht bei der Oxydation mit  $CrO_3$  bei gewöhnlicher Temp. ein Diketon, bei dem alle KW-stoffreste intakt sind. Bei weiterer Oxydation in sd. Eg. wird das Diketon in o-Dibenzoylbenzol übergeführt. Hieraus ergibt sich, daß der KW-stoff ein *Derivat des 1,2,3-Triphenylindens* (I.) sein muß, und daß das Bromid  $C_{27}H_{19}Br$  *1-Brom-1,2,3-triphenylinden* (III.) ist. Beim Übergang von  $\alpha$ -Bromtriphenylpropiophenon in das Indenderivat muß eine Wanderung des Br-Atoms stattfinden (s. die Gleichung). Es ist bemerkenswert, daß



eine so verwickelte Umwandlung unterhalb des F. des Bromketons erfolgt, u. daß nur Spuren von Nebenprodd. gebildet werden. — Durch eine Reihe von Verss. suchte Vf. festzustellen, in welchem Umfange sich die vorliegende Rk. für die Her-

stellung von Indenderivaten verwerten lasse. Es zeigte sich, daß die Rk. nicht eintritt, wenn das Keton statt Br H enthält, oder irgend eine Phenylgruppe durch Alkyl ersetzt ist.

Vom Bromtriphenylinden kann man leicht zum *1,2,3-Triphenylinden* selbst gelangen. Dieser KW-stoff gleicht in seinem Verhalten vollkommen dem Triphenylmethan. Er kann direkt zum Carbinol oxydiert werden. Das einzige H-Atom am Indenring kann sowohl durch Halogene, als auch durch K leicht ersetzt werden. Die Halogensubstitutionsprodd. sind etwas weniger reaktionsfähig, als die des Triphenylmethans, geben aber die für die letzteren charakteristischen Rkk. Dementsprechend bildet das gelbe Bromid mit Metallhaloiden Doppelsalze, reagiert mit Alkoholen unter B. von Äthern und gibt bei der Einw. von Metallen eine dem „Triphenylmethyl“ analoge ungesättigte Verb. Auch das durch Ersatz des Br durch OH entstehende Carbinol gibt die typischen Farb- und Kondensationsrkk. des Triphenylcarbinols.

Das einzige bisher beschriebene Phenylsubstitutionsprod. des Indens ist von VORLÄNDER und SIEBERT (Ber. Dtach. Chem. Ges. 39. 1030; C. 1906. I. 1346) durch molekulare Umlagerung von Tetraphenylallen erhalten worden. Die genannten Autoren vermuten, daß ihrer Verb. die Formel IV. zukomme. Da diese Substanz denselben F. besitzt, wie das 1,2,3-Triphenylinden, u. auch die beim Erhitzen der beiden KW-stoffe mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. entstehenden Oxydationsprodd. bei derselben Temp. schm., hat Vf. die Verss. der genannten Autoren mit Tetraphenylallen wiederholt. Dabei zeigte sich, daß die beiden KW-stoffe verschieden sind, und daß die von VORLÄNDER u. SIEBERT angenommene Formel richtig ist. Durch vorsichtige Oxydation kann man den KW-stoff aus Tetraphenylallen in eine Ketsäure (V.) umwandeln, die leicht  $\text{CO}_2$  abspaltet und bei weiterer Oxydation o-Dibenzoylbenzol gibt (s. obige Formelreihe IV. und V.).

Das Verhalten des KW-stoffs IV. ist sehr verschieden von dem des 1,2,3-Triphenylindens. Er kann nicht zum Carbinol oxydiert werden und hat keinen durch Metall vertretbaren H. Das Br-Substitutionsprod. ist farblos u. gibt keine doppelten Umsetzungen.

Experimentelles. Triphenylpropiophenon reagiert mit Br nicht. *Bromtriphenylpropiophenon* (Amer. Chem. Journ. 38. 195; C. 1906. II. 1061) kann nur deshalb durch Einw. von Br auf das Mg-Derivat aus Benzaldehydbenzoin u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  erhalten werden. Die Ausbeute ist nur sehr gering, wenn beim Zusatz von Br u. bei der Isolierung des Prod. Temperaturerhöhungen nicht mit besonderer Vorsicht vermieden werden. Das feste Keton ist bei gewöhnlicher Temp. beständig, aber die Lsgg. in indifferenten Lösungsmitteln werden langsam gelb. Zur Überführung in *1-Brom-1,2,3-triphenylinden*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Br}$  (III), erhitzt man 50 g des Bromketons in einem weiten Becherglase kurze Zeit auf 150–160°. Das entstandene orangefarbige Öl gießt man noch heiß in wenig sd. Chlf., verd. die Lsg. mit 0,5 Volumina Aceton und 4–5 Volumina Lg. (40°) und kühlt im Kältegemisch. Gelbe Platten (aus alkoholfreiem Ä.), F. 127°, ll. in Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , l. in Aceton, Essigester, wl. in Ä., Lg. Mit Alkoholen reagiert es sofort, durch Aceton wird es langsam reduziert. An der Luft ist es beständig. Kalte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst nur langsam, h.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. unter B. von HBr und einer intensiv roten Lsg., aus der sich beim Verd. mit W. das Carbinol ausscheidet. Eine Lsg. in fl.  $\text{SO}_2$  hat dieselbe Färbung wie die feste Substanz, gibt aber mit Salzen leicht doppelte Umsetzungen. Bei Einw. von trockenem  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  entsteht sofort die berechnete Menge AgBr u. ein glänzend rotes Sulfat, das gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich ist. Wird das Bromid in Nitrobenzol mit  $\text{AlBr}_3$  zusammengebracht, so entsteht das Doppelsalz  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Br} \cdot \text{AlBr}_3$  als dunkelrote, krystallinische Verb. Beim Kochen mit W. oder konz. wss. KOH wird Bromtriphenylinden nicht merkbar verändert, dagegen wird die gelbe Lsg. in h. Eg. durch

W. oder Natriumacetat schnell entfärbt und dabei Br durch OH ersetzt. Gießt man die farblose Lsg. auf Eis, so scheidet sich *Oxytriphenylinden*,  $C_{27}H_{20}O$ , Prismen, F. scharf  $129^\circ$ , aus Eg. + W. Ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer W. und Lg., auch k. konz.  $H_2SO_4$  löst leicht unter B. einer intensiv roten Lsg. Sd.  $CH_3COCl$  wirkt auf das Carbinol nicht ein, und auch bei andauerndem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht kein Acetylderivat. Die Ggw. der OH-Gruppe ergibt sich aber daraus, daß bei Einw. von  $C_2H_5MgBr$  die äquivalente Menge Äthan und ein Mg-Derivat gebildet wird, das bei Einw. von W. wieder in das Carbinol übergeht. Die Äther des Oxytriphenylindens entstehen leicht, wenn man die alkoh. Lsgg. des Carbinols mit einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  kurze Zeit kocht, oder aus Bromtriphenylinden beim Auflösen in sd. Alkoholen. Da sie in A. wl. sind und gut krystallisieren, eignen sie sich zum Nachweis des Carbinols in Reaktionsprodd. — *Methoxytriphenylinden*,  $C_{28}H_{22}O$ , Tafeln, F.  $153^\circ$ . Die Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten gegen Reagenzien entsprechen denen des Äthyläthers,  $C_2H_5O$ . Letzterer bildet große, glänzende Prismen (aus Aceton), F.  $172^\circ$ , ll. in Chlf., Essigester, l. in Aceton, sd. Ä., wl. in A., Lg. Reduziert in Aceton gelöstes  $KMnO_4$  nicht,  $CrO_3$  in h. Eg. oxydiert leicht unter B. von *o-Dibenzoylbenzol*,  $C_{20}H_{14}O_2$  (farblose Tafeln aus Aceton, F.  $148^\circ$ ). ZINCKE beschreibt *o-Dibenzoylbenzol* als gelb gefärbte Verb., F.  $146^\circ$ . Diese Verb. wurde deshalb auch durch Oxydation von *o-Dibenzoylbenzol* dargestellt und dabei ein mit dem aus Äthoxytriphenylinden erhaltenen in jeder Beziehung identisches Produkt erzielt. Die von ZINCKE und von WEHNER bei der Oxydation beobachteten Schwierigkeiten können vermieden werden, wenn man eine Lsg. von 10 g Dibenzoylbenzol in 100 ccm sd. Eg. tropfenweise mit einer Lsg. von 10 g  $CrO_3$  in möglichst wenig W. versetzt, bis zum Verschwinden der  $CrO_3$ -Färbung kocht, in W. gießt und die Prodd. in der üblichen Weise trennt. — *1-Äthyl-1,2,3-triphenylinden*,  $C_{30}H_{24}$  (I), entsteht leicht, wenn man Bromtriphenylinden mit überschüssigem äth.  $C_2H_5MgBr$  bis zur Entfärbung kocht und das Prod. aus der äth. Lsg. in üblicher Weise isoliert. Platten (aus Aceton + A.), F.  $108^\circ$ , ll. in Chlf., Aceton, l. in A., Ä., wl. in Lg. Reduziert in Aceton gelöstes  $KMnO_4$  nicht. Versetzt man eine k. eisessigsäure Lsg. des KW-stoffs so lange mit kleinen Mengen  $CrO_3$ , wie die Farbe nach jedesmaligem Zusatz schnell grün wird, und gießt dann die Lsg. in Eiswasser, so scheidet sich *Benzoyltriphenylbutyrophenon*,  $C_{28}H_{24}O_2$  (II), als Paste aus, die beim Reiben in Ä. erstarrt. Lange, glänzende Tafeln (aus Aceton), F.  $180^\circ$ , ll. in Chlf., Aceton, wl. in A., Ä. Beim Kochen mit überschüssigem  $CrO_3$  in Eg. wird es langsam zu *o-Dibenzoylbenzol* und *o-Benzoylbenzoesäure* oxydiert.

Schüttelt man die gelbe Lsg. des Bromtriphenylindens in trockenem Bzl. mit Hg oder besser mit amalgamiertem Zn, so wandelt sich die Farbe schnell von Gelb in Orange oder Rot um. Verwendet man Zinkamalgam, so überzieht sich dies mit einer dünnen Schicht des Doppelsalzes mit  $ZnBr_2$ . Diese Schicht verschwindet nach einiger Zeit wieder, aber die Färbung der Lsg. bleibt bestehen. Beim Verdunsten an trockener Luft verblaßt die Farbe bald, und *Tripheylindendylperoxyd*,  $C_{27}H_{16}O-OC_{27}H_{16}$ , scheidet sich als farblose, krystallinische Substanz aus. Kleine Prismen (aus Chlf. + Ä.), die sich bei ca.  $155^\circ$  zers., ll. in Chlf., wl. in Aceton, A., Ä. Die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist, wie die des Carbinols, rot gefärbt und gibt beim Verdünnen mit W. das Carbinol. Bei Einw. von A. entsteht fast die berechnete Menge Äthoxytriphenylinden.

Mg wirkt bei Ggw. einer kleinen Menge J auf eine äth. Lsg. des Bromtriphenylindens leicht ein, ohne daß eine Spur eines Mg-Derivates gebildet wird (Triphenylchlormethan gibt nach SCHMIDLIN u. TSCHITSCHIBABIN ein Mg-Derivat). Die entstandene dunkelrote äth. Lsg. enthält eine ungesättigte Verb., die bei der Oxydation mit Luft oder  $O_2$  fast quantitativ das Peroxyd und bei der Einw. von

W. Oxytriphenylinden und 1,2,3-Triphenylinden,  $C_{27}H_{20}$ , in annähernd gleichen Mengen gibt. Den KW-stoff stellt man am besten aus dem Bromid in der folgenden Weise dar. In einem mit Kühler u. H-Generator verbundenen Kolben suspendiert man 10 g fein gepulvertes Bromtriphenylinden in 75 cem trockenem Ä., kocht kurze Zeit, verdrängt die Luft durch H und führt dann durch den Kühler 6 g Mg und einen J-Krystall ein. Die Rk. beginnt sofort und verläuft ruhig, ohne weiteres Erhitzen zu erfordern. Wenn die Halogenverb. vollkommen verschwunden ist, läßt man abkühlen, behandelt vorsichtig mit der zum Auflösen des überschüssigen Mg erforderlichen Menge konz. HCl und verdampft die mit W. gewaschene und über  $Na_2SO_4$  getrocknete äth. Lsg. Farblose Prismen (aus Aceton oder Ä.), F.  $135^\circ$ , ll. in Chlf., Ä., l. in Aceton, A., wl. in Lg., swl. in k.  $H_2SO_4$ . Die Lsg. in w.  $H_2SO_4$  ist farblos. Reagiert in sd. Chlf. oder  $CCl_4$  nicht, wird aber in gelbes Bromtriphenylinden übergeführt, wenn man Br-Dampf durch den auf  $150-160^\circ$  erhitzten KW-stoff leitet. Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eg. wird bei gewöhnlicher Temp. neben wenig o-Dibenzoylbenzol als Hauptprod. das Carbinol, beim Erhitzen nur o-Dibenzoylbenzol gebildet.

1,1,3-Triphenylinden (IV.) wurde aus Tetraphenylpropylalkohol (VORLÄNDER u. SIEBERT, l. c.) durch Einleiten von trockenem HCl in die sd. Eg.-Lsg. dargestellt. Sobald die zuerst gerötete Lsg. wieder farblos geworden ist, gießt man in Eiswasser. Schm., wie 1,2,3-Triphenylinden, bei  $135^\circ$  (aus Methylalkohol), ein Gemisch der beiden KW-stoffe schm. bei ca.  $104^\circ$ . Zur Überführung in o-Benzoyltriphenyllessigsäure,  $C_{27}H_{20}O_2$  (V.), versetzt man eine essigsäure Lsg. von 15 g 1,1,3-Triphenylinden tropfenweise mit einer Lsg. von 12 g  $CrO_3$  in möglichst wenig W. und gießt das Gemisch nach 18-stdg. Köhlen mit fließendem W. auf Eiswasser. Den breiigen Nd. wäscht man mit W., löst in Ä. und schüttelt mit gesättigter Sodalsg. Das sich ausscheidende Na-Salz ( $Na \cdot C_{27}H_{19}O_2 \cdot H_2O$ , farblose Prismen aus mit etwas Ä. versetztem Methylalkohol, F. ca.  $130^\circ$  unter Zers., fast unl. in k. W., wird durch sd. W. zers.) suspendiert man in Ä. und schüttelt mit verd. HCl. Die freie S. bildet Prismen (aus Ä. + Lg.), F.  $230^\circ$  unter Zers. (Amer. Chem. Journ. 40. 217 bis 233. Sept. BRYN MAWR Coll., Chem. Lab) ALEXANDER.

Zd. H. Skraup, *Produkte der Hydrolyse von Casein*. Unter experimenteller Mitwirkung von H. Lampel u. V. Neustädter. Unter den Prodd. der Hydrolyse des Caseins treten drei verschiedene Substanzen von der Zus. des *Leucylvalylanhydrids* auf, von denen die eine ziemlich stark linksdrehend und wahrscheinlich identisch mit der von ABDERHALDEN u. FUNK (Ztschr. f. physiol Ch. 53. 19; C. 1907. II. 1533) beschriebenen Substanz ist. Die andere dreht schwächer nach links, die dritte ist so gut wie inaktiv. Ogleich alle drei Körper von konstantem F. erhalten wurden, ist die Einheitlichkeit nur für die stärker linksdrehende und für die nicht aktive Verb. wahrscheinlich. — Für die Annahme, daß *Diketopiperazine als primäre Spaltprodd. der Proteine* anzusehen sind, d. h. aus Dipeptiden entstehen, spricht die Zus. dieser Anhydride. Wären sie nämlich erst nach erfolgter Hydrolyse durch Anhydrierung von Aminosäuren, bezw. aus deren Estern entstanden, dann sollte Leucinimid und Valinimid ebenso auftreten können, wie das gemischte Anhydrid, während bisher nur dieses zu fassen war. Andererseits geben Gemische von Leucinester und Valinester und ebenso Gemische der freien SS. ganz überwiegend das gemischte Anhydrid. — In den auch im Vakuum nicht flüchtigen Anteilen der Ester, wie sie nach E. FISCHER erhalten werden, wurden außer diesen Piperazinen noch Leucin und ein Gemisch von Butyl- und Amylamin erhalten, letztere wahrscheinlich sekundär durch Zers. von Leucin und Valin entstanden.

Bezüglich des experimentellen Teiles muß auf das Original verwiesen werden. — Der Rückstand von der Vakuumdest. des Estergemisches aus Casein gab



mit absol. A. Krystalle, deren in Chlf. wl. Anteile aus Amylacetat u. Eg. krystallisiert wurden. *Leucylvalylanhydrid*,  $C_{11}H_{20}O_2N_2$ ; F. 289°; unl. in Ä., l. in h. A., Essigester, ll. in Eg.; l. in 70 Tln. h. Amylacetat:  $[\alpha]_D$  in Eg. = -53,0°. Die zweite leichter l. Substanz bildet nadelige Krystalle vom F. 250°; l. in 40 Teilen Amylacetat;  $[\alpha]_D$  in Eg. = -17,6°. Die dritte Substanz vom F. 275° ist dem Imid vom F. 289° sehr ähnlich, nur leichter l. und dreht in Eg.-Lsg. kaum wahrnehmbar nach rechts. (Monatshefte f. Ch. 29. 791—98. 12/10. [9/7.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.)

BLOCH.

## Physiologische Chemie.

**C. Gerber**, *Einfluß der Dialyse auf die durch Lab gerinnbaren pflanzlichen Säfte*. (Vgl. S. 188.) Unterwirft man den Saft von *Ficus Carica L.* oder *Brussonetia papyrifera L.* gleich nach dem Auspressen und Filtrieren der Dialyse in fließendem W., so scheiden beide Fll. einen Nd. ab, letztere in größerer Menge als erstere. Das Gerinnungsvermögen der dialysierten Fll. bei roher und gekochter Milch ist 4-mal, bezw. 8-mal geringer als dasjenige durch Zusatz von W. auf das gleiche Volumen gebrachten nicht dialysierten Fll. Die Ndd. lösen sich in der dem Volumen der dialysierten Fll. entsprechenden Menge 5%ig. NaCl-Lsg. nahezu vollständig wieder auf; diese Lsgg. koagulieren Milch 2-mal, bezw. 6-mal schneller, als die mit der gleichen Menge NaCl versetzten dialysierten Fll. Die gleichen Erscheinungen vollziehen sich mit der Zeit spontan in den sich selbst überlassenen Säften.

Der während der Dialyse der Säfte entstandene Nd. besteht größtenteils aus Globulinen, die in dem ursprünglichen Saft durch Mineralsalze in Lsg. gehalten waren und in 5%ig. Kochsalzlg. l. sind. Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung durch das Ausfallen der Diastase, und zwar wird entweder die Diastase durch die Globuline mitgerissen, oder sie besitzt selbst die Eigenschaften eines Globulins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 601—3. [5/10.\*]) DÜSTERBEHN.

**Albert Frouin**, *Widerstandsfähigkeit der Hämolytine vorbehandelter Sera bei 100°*. *Trennung des Alexins und seines Sensibilisators mittels Filtration durch einen Kolloidiumbeutel*. Alexin und sein Sensibilisator vertragen Temp. von 85—90° während 5 Min. und 10 Min. ohne Schädigung. Sie lassen sich durch ein Kolloidiumfilter trennen, welches das Alexin zurückbehält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 649—51. [12/10.\*]) LÖB.

**O. Hida**, *Über die Bedeutung der Peptone für die Bildung des Diphtherietoxins*. Unter den in der Nährbouillon befindlichen Peptonbestandteilen ist die Deuteroalbumose am wichtigsten für die B. des Diphtherietoxins. Hetero-, Protalbumose und Amphopepton sind dagegen von weit untergeordneter Bedeutung. — In der aus der Diphtheriekultur durch 66%ig. A. oder durch Sättigung mit Ammoniumsulfat ausfällbaren Substanz war der größte Teil des Toxins enthalten. Sie ist nichts anderes, als Deuteroalbumose. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 61. 273—81. 6/10. Tokio. Kaiserl. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

**Emil Abderhalden und Josef Olinger**, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus*. 7. Mitteilung. (6. Mitteilung Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 507—14; C. 1907. II. 714.) Es wird im Anschluß an frühere Verss. gezeigt, daß durch Hunger herbeigeführte große Gewichtsverluste beim Hunde durch Zufuhr von völlig abgebautem Fleisch wieder

ausgeglichen werden können. Tief abgebautes Casein bewirkt hingegen als „reiner“ Eiweißkörper keine Zunahme des Körpergewichts. Das verwendete Fleisch war 6 Wochen mit Hundemagensaft, 14 Wochen mit Pankreas + Darmsaft + Pankreatin und 4 Wochen mit Darmschleimhautextrakt verdaut worden. Um den völligen Abbau festzustellen, wurde nach Entfernung der mit Phosphorwolframsäure fällbaren Prodd. der Gehalt des verdauten Fleisches an Monoaminosäuren bestimmt. Dieser ist ebenso hoch wie der Monoaminosäuregehalt des unverdauten Fleisches, welches mit HCl hydrolysiert worden war. Der Phosphorwolframsäureniederschlag des verdauten Fleisches gab nach weiterer Hydrolyse fast keine Monoaminosäuren mehr. Das verfütterte Fleisch war also bis zu den einfachsten Bausteinen abgebaut. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 74—79. 26/9. [24/7.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**Elie Metchnikow**, *Über die Mikroben der Darmfäulnis*. Außer anderen Mikroben enthält der menschliche Verdauungsapparat drei näher bestimmte Arten von Mikroben sowohl in Sporenform, wie in Stäbchenform. Sie sind fähig, Eiweiß in Fäulnis zu setzen und Gifte zu produzieren. Es werden mit Kulturen dieser Mikrobenarten die Giftwirkungen auch durch Tierverss. festgestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 579—82. [5/10.\*].) LÖB.

**H. Boruttau**, *Über das Verhalten der Bromglidine im Organismus*. Das Brom der Bromglidine wird ausgeschieden wie das des Kaliumbromids, nur daß die Ausscheidung gleich zu Beginn stärker einsetzt. Auch die physiologische Wirkung scheint im Verhältnis zum Bromgehalt intensiver zu sein. (Dtsch. med. Wochenschr. 34. 1883—84. 29/10. Berlin. Städt. Krankenh. am Friedrichshain.) PROSK.

**L. Van Itallie**, *Übergang von Arzneimitteln in Milch*. In Fortsetzung früherer Verss. (Pharmaceutisch Weekblad 41. 506; C. 1904. II. 666) wurde Rindern  $As_2O_3$ , Fluorescein, Phenolphthalein und Rhabarber eingegeben, u. sowohl der Harn, wie die Milch der betreffenden Kuh untersucht. Im Harn ließen sich As, Fluorescein, Phenolphthalein und Oxymethylanthrachinone nachweisen, wogegen in der Milch die Eingabe von Phenolphthalein u. von Rhabarber keine Rk. verursachte, As erst nach fortgesetztem Gebrauch von FOWLEBScher Fl. in Spuren nachgewiesen werden konnte, u. auch Fluorescein nur in sehr geringen Mengen auftrat. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1357—59. 31/10. Leiden. Pharm. Lab. der Reichsuniv.) HENLE.

**A. Reijst-Scheffer**, *Übergang von Jodiden in Milch*. Zwei Kühen wurden an zwei aufeinanderfolgenden Tagen jedesmal 10 g KJ in 500 ccm  $H_2O$  gel. eingegeben und Harn und Milch dieser Kühe 3 Tage hindurch quantitativ auf Jod untersucht. Während sich im Harn beträchtliche Mengen J vorfanden (bis zu 0,08%), ließen sich in der Milch nur geringe Mengen nachweisen (im Maximum 0,0037%), u. zwar fand sich das Jod fast ausschließlich im Milchserum; das Fett der Milch erwies sich als jodfrei, u. im Casein traten nur Spuren von J auf. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1359—62. 31/10. Leiden. Pharm. Lab. der Reichsuniv.) HENLE.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Rapp**, *Ein Beitrag zum Kapitel „Kresolseife und Kresolseifenlösung“*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 22. 643; C. 1907. II. 717.) Vf. stellte Verss. an, die neue Kresolseife des Ministerialerlasses bakteriologisch nachzuprüfen, ferner nach dem Vorschlage von SCHOTTELIUS verschiedene Mischungsverhältnisse der 3 isomeren Kresole mit

den einzelnen Kresolen selbst auf ihre bakterizide Wrkg. hin zu vergleichen; schließlich dem wahren Unterschiede zwischen *Lysol* u. den verschiedenen Kresolseifenpräparaten auf den Grund zu kommen. Die Ergebnisse dieser Unterss. faßt Vf. wie folgt zusammen: Der genaue Unterschied in der Desinfektionswrkg. bei den verschiedenen Kresolseifenlagg. im Vergleiche mit dem *Lysol* ist nicht nur in einem erstklassigen Kresol, welches die 3 Isomeren enthält, sondern auch in dem richtigen Seifenzusatz zu suchen, indem durch Zusatz von Leinölseife, noch mehr aber durch einen Harzseifenzusatz die Desinfektionskraft gegenüber einem gewöhnlichen Ölseifenzusatz erhöht wird. (Apoth.-Ztg. 23. 737—39. 3/10. München. Lab. d. Krankenhausapoth. r. d. Isar.) HEIDUSCHKA.

**O. Schmatolla, Kresolseife.** Vf. bemerkt zu RAPP (vgl. vorsteh. Ref.) folgendes: Die Kresolseife D. A.-B. IV. ist niemals schwächer desinfizierend als *Lysol*, wenn sie genau nach Vorschrift gemacht ist. Es entstehen besonders nach der RAPPschen Vorschrift große Mengen von Kaliumkresolat, welchem die Ölsäure in einer esterartigen Verb. angelagert ist. Wenn aber das Kresol in solch halb gebundener Form zum großen Teil sogar direkt mit Kali verbunden ist, wird seine desinfizierende Kraft vernichtet. Man muß also einen Liq. cresolis zuerst auf den Alkaligehalt, bezw. auf die Alkalität prüfen, ebenso auf seine Herst., bevor man bakteriologische Verss. anstellt. — Des weiteren wendet sich Vf. (vgl. Pharmaz. Ztg. 48. 288; C. 1903. I. 1156) gegen die Anwendung des Destillationsverf. von ARNOLD und MENTZEL. (Pharmaz. Ztg. 53. 817. 14/10.) HEIDUSCHKA.

**Rapp, Kresolseife.** Zu der Entgegnung SCHMATOLLAS (vgl. vorst. Ref.) bemerkt Vf. folgendes: Betreffs der Desinfektionskraft der Kresolseife des D. A.-B. wäre es zweckmäßig, die betreffenden Verss. bekannt zu geben. — Die Vorschrift, bestehend aus Ölsäure, Kresol etc., rührt nicht vom Vf., sondern von BRAUN her. — Daß Kresolseife aus neutraler Leinökaliseife mit 30% Leinölfettsäuren schwächer desinfizierend ist, als solche mit 20—22%, bezeichnet Vf. als nicht zutreffend. — Die Entwässerung der Kresole durch Schütteln mit Natr. sulf. sicc. muß als viel besser bezeichnet werden, als SCHMATOLLA annimmt. Die so behandelten Prodd. geben, erst bei 140° beginnend, Spuren eines Destillats ab, so daß in diesem höchstens 1—2% W. enthalten sind. (Pharmaz. Ztg. 53. 866—67. 31/10.) HEIDUSCHKA.

**C. Fleig, Der Mechanismus der Wirkungen des Tabakrauches auf die Gefäße.** (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 776—79; C. 1908. I. 1901.) Die durch endopulmonäre Reizung hervorgerufene vasomotorische Wrkg. des Tabakrauches ist bedeutend intensiver als die Wrkg., die man bei der Inhalation von irritierenden Gasen (NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, Ameisensäure) erhält. Der Einfluß des Tabakrauches auf den Blutdruck und die Herzbewegung bei verschiedenen Inhalationsverfahren und bei der Injektion eines wss. Extraktes wird beschrieben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 503—7. Sept. Montpellier. Physiol. Lab. der med. Fakultät.) GUGGENHEIM.

**Dnyk, Tonkabutter.** Das Fett der Tonkabohnen (*Coumaronna excelsa*) stellt eine wachsartige, gelblich bis orange M. von angenehmem, cumarinartigem Geruch dar. F. 28°, Refraktometerzahl 47, D.<sup>100</sup> 0,888, VZ. 257, Ätherzahl 250, Zahl der fl. l. SS. (nach LEFFMANN-BEAM) 5,4. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 391. 15/10. Brüssel. Lab. der Zoll- und Steuerverwaltung.) DITTRICH.

**Paul Dutoit und Marcel Duboux, Theoretische Studie über die Acidität des Weines.** Die Titration eines Weines liefert Werte, die von der Natur des Indicators abhängen. Die Ursache dieser Erscheinung ist nach Ansicht der Vf. in einer

Absorption von Alkali durch die im Wein in kolloidaler Lsg. befindlichen Substanzen zu suchen. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht wird von den Vf. durch die Best. der Gesamtsäure des Weines nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeit und der Potentialdifferenz erbracht. Über das erstere Verf. ist bereits S. 912 und 1382 referiert worden. Das zweite Verf. besteht darin, während der Neutralisation des Weines nach jedem Alkalizusatz das Potential  $E$  zu bestimmen, wobei man nur nötig hat,  $C$ , d. i. die H-Konzentration im Pt, konstant zu erhalten und den Anfangswert von  $C_H$  (NERNSTsche Formel), d. i. die Konzentration der H-Ionen in der Lsg., zu kennen. Der Wein verhält sich in Bezug auf die Schwankungen der Konzentration der H-Ionen während der Neutralisation so, als ob er außerordentlich schwache SS. enthielte.

Aus den Resultaten dieser Bestst. ergibt sich folgendes. 1. Der Wein enthält eine ziemliche Menge kolloid gel. Substanzen. — 2. Der Wein stellt eine saure Lsg. dar, in welcher die kolloid gel. Substanzen positiv geladen sind; ein Teil der H-Ionen wird durch dieselben absorbiert. — 3. Im neutralen Zustande sind die kolloid gel. Substanzen nicht elektrisch geladen; sie absorbieren nicht mehr H-Ionen als OH-Ionen. — 4. In dem mit überschüssigem Alkali versetzten Wein sind die kolloid gel. Substanzen negativ geladen; ein Teil der OH-Ionen wird durch dieselben absorbiert. — Die Gesetze der kolloidalen Lsgg. erklären auch die Verschiedenheit der Leitfähigkeitskurven während der Neutralisation des Weines durch Natronlauge oder Baryt. Nachdem die im sauren Wein positiv geladenen gerbstoffartigen Substanzen nach Zusatz des Alkalis negativ geworden sind, müssen sie durch die positiven Ionen gemäß der Valenzregel flockig gefällt werden, d. h. es sind hierzu etwa 30 mal weniger Ba-Ionen als Na-Ionen notwendig. Daher fällt das Baryt den Wein am Neutralitätspunkt fast augenblicklich, das NaOH dagegen langsam und erst dann, wenn es im Überschuß zugegen ist. (Schweiz Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 672—78. 17/10. Lausanne. Lab. f. physikal. Chem.)

DÜSTERBEHN.

B. E. Doolittle und A. W. Ogden, *Zusammensetzung bekannter Paprikaprogen*. Vf. haben bei *Paprikaprogen* bekannter Herkunft den Trockenverlust, die Gesamtasche, die in W. l. Asche, die in 10%ig. HCl unl. Asche, die Alkalität der wasserl. Asche, die Alkalität der Gesamtasche, das Gesamtätherextrakt, das flüchtige Ätherextrakt, das nicht flüchtige Ätherextrakt, die Rohfaser, den N-Gehalt den Proteingehalt ( $N \times 6,25$ ), die Jodzahl des Ätherextraktes und den Gesamtgehalt an reduzierender Substanz durch direkte Inversion (berechnet als Stärke) bestimmt. Betreffs der Ergebnisse muß auf die Tabellen im Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1481—86. Sept. Washington, D. C., Bureau of Chemistry, U. S. Dep. of Agr.)

ALEXANDER.

H. Lührig, P. Bohrisch und A. Hepner, *Beiträge zur Fruchtsaftstatistik 1908*. Vf. untersuchten eine Anzahl Säfte von I. Himbeeren (18 Analysen), II. Brombeeren (6), III. Johannisbeeren (2) u. fanden in 100 ccm Saft die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte.

Außerdem geben die Vf. noch die Analysenresultate von 6 als gewässert zu bezeichnende Himbeerproben an. Die Analysen erfolgten nach den üblichen Methoden. Die Qualität der Beeren, bezw. die Konzentration des daraus gewonnenen Rohsaftes scheint der vorjährigen ziemlich gleich geblieben zu sein, während die Quantität dieses Jahres ganz erheblich größer war. Vf. haben auch Vers. über die Gewichtsverluste, die beim offenen Stehenlassen frisch gepflückter Himbeeren eintreten, angestellt, es wurden so ähnliche Werte erhalten, wie sie in der Praxis im Großen eintreten und sie sind der Ansicht, daß ein Gewichtsverlust u. eine damit etwa im Zusammenhang stehende Änderung der Konzentration des Saftes einzelner

		D. des en- geisteten Saftes bei 15°	Extrakt in- direkt g	Extrakt direkt g	cem n. Lauge	Citronen- säure g	Mineralstoffe g	Alkalität der Mineralstoffe cem n. SS.	cem n. S. für 1 g Mineral- stoffe	Alkohol g
I.	Mittel . . . . .	—	—	3,92	24,1	1,5366	0,4961	6,39	12,88	2,80
	Höchst . . . . .	—	—	4,86	38,0	2,4320	0,6528	8,04	14,00	3,87
	Niedrigst . . . . .	—	—	3,19	18,5	1,1840	0,3588	4,86	12,11	1,55
II.	Mittel . . . . .	—	7,45	7,04	17,1	1,0976	0,4225	5,47	12,98	1,09
	Höchst . . . . .	—	11,13	10,74	21,5	1,3760	0,4644	6,11	14,01	1,55
	Niedrigst . . . . .	—	4,91	4,38	12,8	0,8192	0,3808	4,96	11,68	0,53
III.	1 . . . . .	1,0396	10,22	9,70	40,5	2,5920	0,6848	7,84	8,19	0,85
	2 . . . . .	1,0292	7,50	6,97	37,7	2,4128	0,6740	11,45	12,15	3,55

Sendungen für den Durchschnittswert eines großen Analysenmaterials, wie es bei einer Statistik zum Ausdruck gelangt, praktisch von nicht erheblicher Bedeutung ist. (Pharm. Zentralhalle 49. 869–73. 22/10. [Oktober.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) HEIDUSCHKA.

### Mineralogische und geologische Chemie.

Henry S. Washington, *Kaersutit von Linosa und Grönland*. Auf Linosa an der tunesischen Küste fanden sich unter Lapillen monokline *Hornblendeprismen*. D.<sup>19</sup> 3,336, Zus. 1, zwei durch ein Jahr getrennte FeO-Bestst. zeigten, daß in dem feinen Pulver keine Oxydation stattgefunden hatte. Die Analyse zeigt große Ähnlichkeit mit der basaltischen Hornblende, auffallend aber ist der niedrige Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- u. der hohe TiO<sub>2</sub>-Gehalt. — Eine andere sehr TiO<sub>2</sub>-reiche Hornblende von Kaersut auf Grönland beschrieb LORENZEN 1884 (Medd. Groenland 7. 27). Dieselbe zeigte bei einer neuen Unters. monoklin-prismatischen Charakter, D.<sup>20</sup> 3,137 und Zus. 2, wenn das gefundene P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Apatit in Abrechnung gebracht wird.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO
1.	40,85	8,47	9,89	8,85	3,96	0,12	0,10
2.	39,52	10,31	11,22	1,22	8,81	0,06	—
	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	F	Summe
1.	12,47	12,16	2,01	0,63	0,19	0,28	99,98
2.	13,31	10,93	2,95	1,07	0,59	—	100,00.

Da TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugegen sein können, ist die Deutung der Analysen schwer. Vf. macht auf die merkwürdigen Beziehungen zwischen den Molekulargewichten aufmerksam; da nämlich Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 160, FeO = 72 (2FeO = 144), TiO<sub>2</sub> = 80 (2TiO<sub>2</sub> = 160), Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 144, so sind für das Titrieren mit Permanganat und anderen Oxydationsmitteln Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. TiO<sub>2</sub> einerseits und 2FeO und Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegenseitig austauschbar und äquivalent. Daraus bei so kompliziert zusammengesetzten Mineralien wie den Hornblenden einen Schluß auf die Zus. zu ziehen, ist zur Zeit nicht angängig, Vf. beschränkt sich vielmehr darauf, in den beiden vorliegenden Hornblenden Moleküle vom allgemeinen Typus (R<sub>3</sub>, R<sup>IV</sup>)R<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> anzunehmen. Systematisch gehört das Kaersutmineral zu den basaltischen Hornblenden oder Syntagmatiten mehr als zum Arfvedsonit, zu dem der kleine positive Achsenwinkel eine Annäherung bildet. Der hohe TiO<sub>2</sub>-Gehalt rechtfertigt die Aufstellung der Unterabteilung *Kaersutit*, ob von demselben das Linosamineral als *Linosit* wegen des abweichenden Gehaltes an Eisenoxiden und physikalischen Differenzen

(Auslöschungswinkel auf {110} bei der Hornblende von Linosa  $+1^{\circ} 24'$ , bei der von Kaersut  $-8^{\circ} 9'$ ) zu trennen ist, bleibt eine offene Frage. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 187—211. Sept. CARNEGIE Institution, Washington.) ETZOLD.

**Herman Schlundt**, *Elektroskopische Bestimmung des Radiums in einigen Tuffablagerungen des heißen Quellengebietes von Arkansas*. (Vgl. BOLTWOOD, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 20. 128; C. 1905. II. 1006.) Die vom Vf. gefundenen Werte sind größer als die von BOLTWOOD. Die bedeutenden Abweichungen im Ra-Gehalt der verschiedenen Wasserproben werden dagegen bestätigt. — Die Menge des Ra wurde nach STBUTT bestimmt (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 472; C. 1906. I. 1866). Der Tuff wurde mit (kalter) HCl behandelt, die Lsg. der Chloride vom Ra freien unl. Rückstand getrennt und einige Wochen luftdicht verschlossen aufbewahrt. Beim Kochen der Lsg. entweicht die Emanation, die in den luftverd. Raum des Elektroskops geleitet wird. Der App. war vorher nach BOLTWOOD mit einer bekannten Menge Ra-Emanation aus einer Probe Uranpecherz von bekanntem U-Gehalt geeicht worden. — Die erhaltenen Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Es zeigte sich, daß der Ra-Gehalt der einzelnen Tuffproben verschieden ist (die Werte liegen zwischen  $0,72 \cdot 10^{-12}$  g und  $1,927 \cdot 10^{-12}$  g Ra pro 1 g Tuff). Die physikalischen Eigenschaften dieser Proben deuten auf verschiedene Zus. hin. Die Tuffe, die beim Behandeln mit k. HCl wenig Rückstand hinterließen, enthielten wenig Ra; doch erwies sich ein größerer Rückstand nicht als allgemeines Kennzeichen für hohe Radioaktivität der betreffenden Substanz. Auch die Aktivität der Wasserproben ist verschieden. (Chem. News 98. 199—200. 23/10.) BLOCH.

**C. T. B. Wilson**, *Über die Messung des Potentialgradienten der atmosphärischen Elektrizität und über den Lufterdstrom*. Vf. hat früher (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 184) eine Methode beschrieben, um die Ladung auf einem Leiter, der dem elektrischen Feld der Erde ausgesetzt wird und auf dem Potential Null gehalten wird, zu messen. Diese Ladung ist proportional dem betreffenden Potentialgradienten. Derselbe App., dessen Beschreibung im Original nachgelesen werden muß, wird nunmehr benutzt, um aus dem Dissipationsfaktor den Strom von der atmosphärischen Luft in jeden Quadratcentimeter der Erdoberfläche zu berechnen. Als mittlerer Wert für diese Stromstärke wird in vielen Verss. unter verschiedenen meteorologischen Verhältnissen gefunden:  $2,2 \cdot 10^{-18}$  Amp. Dieser Wert stimmt mit dem Mittelwert von GERDIENS Verss. (Physikal. Ztschr. 6. 800; C. 1905. II. 1765) gut überein. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 80. 537—47. 20/6. [4/3.\*]) BRILL.

## Analytische Chemie.

**M. Huybrechts**, *Übersicht über die im Jahre 1907 ausgeführten Arbeiten in der analytisch-anorganischen Chemie*. Systematische Übersicht über die im Laufe des letzten Jahres veröffentlichten neuen Untersuchungs-, Trennungs- u. Bestimmungsmethoden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 367—89. Oktober.) HENLE.

**A. Iwanicki**, *Bestimmung des Nickels im Nickelstahl mittels Dimethylglyoxims*. Die von BRUNCK (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1844; Stahl u. Eisen 28. 331; C. 1907. II. 2080; 1908. I. 1424) angegebene Methode erfordert die Verwendung eines teuren Neubauertiegels mit Platinmohr; beim Arbeiten nach W DOWISZEWSKI (S. 445) läuft man Gefahr, daß Ni-Oxim sublimiert, und das Analysenresultat zu niedrig ausfällt. Beide Nachteile fallen fort, wenn man folgendermaßen verfährt. Man löst 5 g

Stahlspäne unter gelindem Erwärmen in 50 ccm HCl (D. 1,125), läßt konz. HNO<sub>3</sub> zufließen, bis die Farbe der Fl. in Rot übergegangen ist, engt auf 25—30 ccm ein, schüttelt mit Äthersalzsäure zur Entfernung des Fe viermal aus, filtriert die gelbgrüne Ni-Lsg. nach Verflüchtigung des Ä. in ein großes Becherglas, verd. auf 400—500 ccm, gibt eine Messerspitze Weinsäure binzu, neutralisiert mit NH<sub>3</sub>, macht mit HCl wieder schwach sauer, setzt 1%ige alkoh. Dimethylglyoximlg. hinzu, erhitzt zum Kochen und macht schwach ammoniakalisch, worauf die Fällung des Ni-Oxims erfolgt, die nach ½ stdg. Stehen auf der Herdrampe beendet ist. Mittlerweile schneidet man sich 2 gleich schwere Filter zurecht, filtriert den Ni-Nd. auf eine derselben und gießt durch das andere das klare Filtrat, damit beide Filter eine gleichartige Behandlung erfahren. Beide Filter werden gewaschen, in einem Wäggläschen ½—1 Stde. im Trockenschrank bei 120° getrocknet, und nach dem Erkalten zunächst das Wägglas mit Nd. und beiden Filtern, sodann mit Nd. und einem Filter, und schließlich leer gewogen. Aus dem so ermittelten Gewicht des Nd. ergibt sich durch Multiplikation mit 20,31 und Umrechnung auf 100 der Prozentgehalt an reinem Ni. (Stahl u. Eisen 28. 1546—47. 21/10. Trzynietz.)

HENLE.

V. v. Cordier, *Über ein modifiziertes Hüfnersches Verfahren zur volumetrischen Stickstoffbestimmung.* Da der HÜFNERSche Apparat sich bei sehr leicht löslichen Substanzen zur N-Bestimmung nicht eignet, da nur wenig von ihnen in gelöstem Zustand in den Zersetzungsraum gebracht werden konnte, oder, wenn solche Substanzen in fester Form angewandt wurden, leicht herausgeschleudert werden und in das Meßrohr gelangen können, verwendete Vf. einen etwas abgeänderten V. MEYERschen Dampflichtapp. (Fig. 58), bei welchem der Heizmantel, besonders bei länger dauernden Vers., als Schutz vor Luftströmungen diente. Das Fallrohr ist nur 30 cm lang, die Birne (a) besitzt ein Fassungsvermögen von 100 ccm, und an derselben ist, durch Hähne verbunden, ein Reservoir (von ca. 50 ccm) für frische Bromlauge angeblasen, so daß man dieselbe auch während des eigentlichen Vers. nachlassen kann; bei Erwärmung ist der Kolben a durch W. zu kühlen. Die damit ausgeführten Analysen gaben gute Resultate. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 682—87. Nov. Graz. Chem. Lab. d. K. Handelsakademie.)

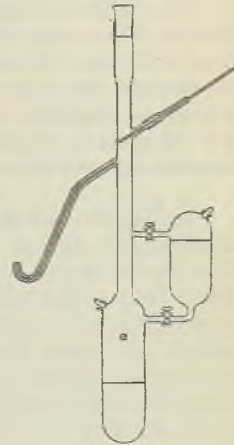


Fig. 58.

DITTRICH.

F. Weehuizen, *Indol in Blumen.* Die von STEENSMA (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 25; C. 1906. I. 968) angegebenen Rkk. zum Nachweis von Indol sind auf die Unters. von Blumen angewandt worden und haben sich als brauchbar für diesen Zweck erwiesen. Die zu untersuchenden Blüten werden zerquetscht, ca. 5 Min. mit dem gleichen Volumen A. ausgeschüttelt, der alkoh. Auszug filtriert u. alsdann in demselben etwas Vanillin oder p-Dimethylaminobenzaldehyd aufgelöst. Fügt man jetzt einige Tropfen HCl hinzu, so tritt Rotfärbung ein; im Falle des p-Dimethylaminobenzaldehyds wird diese Färbung noch deutlicher, wenn man eine Spur NaNO<sub>2</sub> zugibt. Zu beachten ist, daß auch Phloroglucin die beschriebene Farbrk. gibt. Hat man mit der Ggw. von Phloroglucin zu rechnen, so bereitet man zweckmäßig eine 1%ig. Lsg. von Vanillin oder p-Dimethylaminobenzaldehyd in einem Gemisch gleicher Volumina A. u. starker HCl, tränkt mit dieser Lsg. Papier oder Glaswolle und läßt nun den von den Blumen ausgedünsteten Duft längere Zeit hindurch auf das so präparierte Papier oder die Glaswolle einwirken. Läßt man

letzteres dann bei gewöhnlicher Temp. langsam trocknen, so kommt die rote Farbe zum Vorschein. — Auf die angegebene Weise hat sich Indol in den weißen Blüten von *Murraya exotica* L. n. in den blühenden Kolben einer Caladiumvarietät nachweisen lassen. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1325—29. 24/10. Semarang.) HENLE.

**G. Halphen**, *Analyse der Kakaobutter*. Veranlaßt durch die Mitteilung von MATTHES und ACKERMANN (S. 351), gibt Vf. das von ihm seit 2 Jahren zum Nachweis gewisser Pflanzenfette, insbesondere von sogenannter „grüner Butter“, in Kakaobutter benutzte Verf. bekannt. Versetzt man die Lsg. des betreffenden Fettes in dem doppelten Volumen  $\text{CCl}_4$  nach und nach mit einer konz. Lsg. von Brom in demselben Lösungsmittel bis zu einem bleibenden Überschuß an Br, filtriert die Fl. über ein Gemisch aus gleichen Teilen Sand und Stärke, verdünnt das Filtrat mit dem 4—5fachen Volumen PAe. und kühlt das Ganze 2 Stdn. in W. von  $15^\circ$  ab, so beobachtet man die Abscheidung eines unl. Nd., wenn das Fett mindestens 10% „grüne Butter“ enthält. Verdünnt man nur mit dem 2—3fachen Volumen PAe., so gibt sich noch eine Beimengung von 5% „grüner Butter“ zum Kakaofett deutlich zu erkennen. Reine Kakaobutter ruft einen Nd. nicht hervor.

Zum Nachweis von „grüner Butter“ in Schokolade entzieht man dieser in üblicher Weise das Fett, verjagt das Lösungsmittel, löst den Rückstand in  $\text{CCl}_4$  (1 g in 2 ccm), entfärbt die Lsg. durch Kohle, versetzt 1 ccm der farblosen Fl. tropfenweise mit einer konz. Bromlsg. bis zur bleibenden Rotfärbung, läßt 1 bis 2 Minuten einwirken, verdünnt mit 3 ccm PAe., D. 0,700, und läßt das Röhrchen, gut verschlossen, bis zum anderen Tage stehen. Bei Ggw. von 5% „grüner Butter“ scheidet sich bereits ein Nd. ab. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 345—46. 16/10.)

DÜSTERBEHN.

**L. Duparc** und **A. Monnier**, *Neues Verfahren zum Nachweis von Thujon in Likören*. Vf. ändern die LEGALSche Probe zur Erkennung von Thujon (vergl. ROCQUES, S. 449) in der Weise ab, daß sie vor der Zugabe des Nitroprussidnatriums einige Tropfen Zinksulfat zugeben; nach Zufügen von Lauge und Essigsäure erhält man bei Ggw. von Thujon nicht mehr eine leicht verschwindende Rotfärbung, sondern auch einen johannisbeerfarbenen Nd. selbst bei Verdünnung von 1:50000. Alle anderen Körper geben, wie Vf. zeigen, hellere Ndd., nur Citral gibt einen orangeroten Nd., doch kann dies, wie ROCQUES (S. 449) gezeigt, durch Anilinphosphat entfernt werden. Die Ausführung der Probe geschieht folgendermaßen: 10 ccm der Lsg. der Essenz in 60-grädigem A. oder ebensoviel des Destillats werden mit 2 ccm einer Zinksulfatlsg. (1:10) und hierauf mit 0,5 ccm einer Lsg. von Nitroprussidnatrium (1:10) versetzt; nach einigem Umschütteln läßt man 4 ccm einer  $\text{CO}_2$ -freien 5%ig. Natronlauge zufließen, wartet eine Minute und fügt sodann 2 bis 3 ccm Eg. hinzu; der Nd. setzt sich nach einigen Minuten gut ab. Tritt bei Zusatz der Essigsäure allmählich eine störende granatrote Färbung auf, so kann man diese durch Schütteln mit Ä. entfernen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 378—82. 15/10.)

DITTRICH.

**Weber**, *Über die Verwendung von künstlichen Schaummitteln und besonders von Saponin in der Mineralwasserfabrikation und der Nachweis des letzteren*. Vf. erwidert auf die Mitteilung ALFRED LÜBECKs (S. 1211) folgendes: Die VAMVAKASche Methode zum Nachweis von Saponin gibt bei genauer Einhaltung der Vorschrift die Rkk. in unzweideutiger Weise, wie an drei Vergleichsobjekten gezeigt wird. Die nach der Behandlung mit Bleiessig und  $\text{H}_2\text{S}$  von letzterem befreiten Auszüge der Ndd. wurden a) k. mit NESSLERS Reagens versetzt, b) nach Zusatz desselben gekocht, c) erst mit Weinsäure, dann mit NESSLERS Reagens vermischt. Quillayarindenauszug und Champagnerweißextrakt Lübeck gaben nach



a) gelben Nd., b) graugrünen Nd., c) keinen Nd. Glycyrrhizin (Gehe) a) keinen Nd., b) geringen rotbraunen, flockigen Nd., c) keinen Nd. (Pharmaz. Ztg. 53. 826 bis 827. 17/10. [8/9.] Rochlitz. Chem. Unters.-Stelle der Amtshauptmannschaft.)

HEIDUSCHKA.

G. Candussio, *Neue Differentialreaktion zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eucain.* 2 cem  $\beta$ -Eucainlg. mit 2 Tropfen einer Jodjodkaliumlg. (1 g KJ, 0,5 g J, 10 g W.) versetzt, färben sich braun und geben nach 1—2 Stdn. einen geringen dunkelbraunen Nd., während die Lsg. selbst klar bleibt. —  $\alpha$ -Eucainlg. gibt dagegen einen rotbraunen Nd., welcher nach 1—2 Stdn. orangefarbig wird, während die Lsg. citronenfarbig ist infolge des suspendierten Nd. (Pharm. Post 41. 825. 13/10.) HEIDUSCHKA.

R. Adan, *Analyse von Terpentinöl und Bestimmung von Mineralöl in Harzessenz.* Behandelt man Terpentinöl nach HERZFELD (Ztschr. f. öffentl. Ch. 9. 454; C. 1904. I. 548) mit  $H_2SO_4$ , und erhält man hierbei einen auch in rauchender  $H_2SO_4$  unl. Rückstand, so ist damit noch nicht die Ggw. von Bzn. erwiesen, sondern es liegt die Möglichkeit vor, daß das untersuchte Öl Harzessenz enthält. Bei der Unters. nach dem alten BURTONSchen Verf. verhält sich dagegen mit Harzessenz vermishtes Terpentinöl ebenso wie reines Terpentinöl, weshalb, wenn es sich um den Nachweis von Bzn. oder Mineralölen handelt, die Unters. nach BURTON der nach HERZFELD vorzuziehen ist. Die BURTONSche Probe wird zweckmäßig wie folgt angestellt. Man gießt 100 cem Essenz tropfenweise in 300 cem rauchender  $HNO_3$ , während man mittels einer Kältemischung auf  $-10^\circ$  abkühlt, wäscht nach beendeter Rk. mit h. W., dekantiert und wägt oder mißt den unl. Rückstand. Derselbe darf höchstens 2% des angewandten Öles betragen. — Die Unters. von reiner KAHLBAUMScher Harzessenz ergab folgende Eigenschaften:  $D_{15}^{15}$  0,8656,  $n_D^{15} = 1,4826$ ; Rückstand bei der Behandlung mit  $HNO_3$  2,1%,  $n_D^{15}$  dieses Rückstandes = 1,455; Rückstand bei der Behandlung mit  $H_2SO_4$  17%,  $D_{15}^{15}$  dieses Rückstandes 0,8472,  $n_D^{15}$  desselben = 1,463. Bei  $118-150^\circ$  gingen 8% Öl über, bei  $150-180^\circ$  51%, bei  $180-220^\circ$  27%, bei  $220-295^\circ$  10%, der Destillationsrückstand betrug 4%. Zum Nachweis von Benzin in Harzessenz eignet sich die in der angegebenen Weise auszuführende BURTONSche Probe; ist man nach dem Ergebnis derselben noch im Zweifel, so sammelt man die bei  $120-150^\circ$  übergehenden Fraktionen und prüft ihre Löslichkeit in Anilin und in Essigsäureanhydrid. Mischen sie sich mit diesen Reagenzien in allen Verhältnissen, so ist Bzn. nicht vorhanden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 389—96. Oktober.) HENLE.

## Technische Chemie.

W. Schmidhammer, *Der Bourcoudprozeß.* Es wird ein von BOURCOUD in Bilbao beschriebener neuer Erzprozeß besprochen. Derselbe besteht darin, daß die Erze durch hoch erhitztes  $CO$ -Gas reduziert werden, wobei das entstehende  $CO_2$  in einem für die Reduktion unschädlichen Verhältnis in den Gichtgasen verbleibt. Der gebildete Eisenschwamm wird im unteren Teil des Reduktionsofens durch den elektrischen Strom geschmolzen. Die Gichtgase werden durch glühende Kohle geleitet und regeneriert, indem  $CO_2$  zu  $CO$  reduziert wird. Die nötige Wärme wird durch vorheriges Erhitzen der Gase in Erhitzungsapparaten, z. B. Cowpers, zugeführt, welche letztere mit Generatorgas geheizt werden. (Österr. Ztsch. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. 508—9. 10/10.) HENLE.

A. Böhrig, *Avizolium.* Avizolium ist eine gelbe, stark nach schwefeliger S. riechende Fl. von  $D_{15}^{15}$  1,3514, Gehalt an schwefeliger S. frei 3,118%, gesamt 23,81%,

$\text{Na}_2\text{O}$  entsprechend 40,53%  $\text{NaHSO}_3$ ; es ist also nichts als eine 40%-ig. Natriumdisulfitsg. Es soll aus gelbstichigem Zucker, sogenanntem Sandzucker u. selbst bei einem bis zu 50% Sirupzusatz, ein tadelloses weißes und trockenes Bonbon erzeugen. Der Vf. warnt vor diesem gesundheitsschädlichen Prod. (Pharm. Zentralhalle 49. 855. 15/10. Chem. Unters.-Amt d. Stadt Leipzig.) BLOCH.

**K. Saito**, *Notiz über die Melasse-Rumgärung auf den Bonininseln (Japan)*. Der aus Rohrzuckermelasse bereitete Rum enthält bei D.<sup>15</sup> 0,9443: A. 38,54 Vol.-%, S. (als Essigsäure) 0,17%, deutliche Mengen Essigsäure und Furfurol, Spur Fuselöl. Die aus den Melassemaischen isolierte Hefeart scheint mit der *Pichia californica* (SEIFERT) KLÖCKER identisch zu sein. Da diese Hefe nur Dextrose und Fruktose vergärt, muß die Alkoholbildung in der Rohrzuckermelasse allein auf Kosten des darin befindlichen Invertzuckers erfolgen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 675—77. 22/10. [Mai.] Tokio. Botan. Inst.) PROSKAUER.

**Ernst Täuber**, *Thioindigo und Indigo als Malffarben*. Der Vf. verglich die beiden Farbstoffe mit den besten Alizarin- u. Krapplacken. Bei Aquarellaufstrichen erwies sich *Thioindigo* wesentlich widerstandsfähiger gegen Sonnenlicht als die Lacke. Als Ölfarbe zeigte er, unvermischt aufgestrichen und dann belichtet, im Laufe einiger Monate keine Veränderung. Dagegen verblich er mit Tonerdehydrat verd. und mit Öl angerieben im Licht wie im Dunkeln schon nach einigen Tagen. Das trocknende Öl, wenn es in großem Überschuß vorhanden ist, verwandelt ihn in farblose Substanzen, nicht in die Leukoverb., da er durch Ferricyankalium nicht mehr regenerierbar ist. Danach ist in der Malerei bei seiner Verwendung große Vorsicht am Platze. — *Indigo* wird von den trocknenden Ölen fast noch leichter entfärbt als *Thioindigo*. Daraus erklärt sich wohl seine geringe Anwendung in der Kunstmalerei. (Chem.-Ztg. 32. 1032. 21/10. Chem. Lab. d. Hochschule f. d. bildend. Künste Charlottenburg.) BLOCH.

## Patente.

Kl. 12o. Nr. 203848 vom 24/2. 1907. [4/11. 1908].

**M. Dennstedt** und **F. Hassler**, Hamburg, *Verfahren zur Oxydation organischer Stoffe durch Sauerstoff oder Luft unter Mitwirkung von Steinkohle, Braunkohle oder Torf*. Es wurde gefunden, daß kohlenstoffhaltige Materialien, hauptsächlich *Steinkohle*, *Braunkohle* und *Torf*, in hohem Grade geeignet sind, die *Oxydation* organischer Stoffe durch den Sauerstoff der Luft bei niedriger Temp. zu vermitteln. Zur Ausführung des Verf. wird der Dampf des zu oxydierenden Stoffes mit Luft gemischt über die auf etwa 150—300° erhitzte Kohle geleitet. Durch Einhaltung der entsprechenden Verhältnisse zwischen Dampf und Luft, Regelung der Temp. u. der Durchgangsgeschwindigkeit des Gasgemisches läßt sich von mehreren Oxydationsstufen die gewünschte erhalten. Die Wirksamkeit der Kohle wird gesteigert, wenn sie zunächst einige Zeit für sich bei 200—300° mit Luft behandelt wird. Bei Braunkohle und Torf ist eine solche Vorbehandlung, bei der zugleich Verkokung eintritt, nötig, um die schon bei diesen Temp. auftretenden Zersetzungsprodd. zu entfernen, die sonst die oxydierten Substanzen verunreinigen würden. Das in den Kohlen stets vorhandene Eisen steigert die katalytische Wirksamkeit. Es ist deshalb nützlich, Eisen z. B. als Oxyd zuzusetzen, wenn der Eisengehalt einer Kohle klein ist.

Als Beispiele sind erwähnt: die Oxydation von *Alkoholen* zu den entsprechenden *Aldehyden* und *Säuren*, z. B. von *Äthylalkohol* zu *Acetaldehyd* und *Essigsäure* (da-

neben bildet sich auch *Essigester*); Oxydation von KW-stoffen, z. B. von *Toluol* zu *Benzaldehyd* und *Benzoessäure*, von *Naphthalin* zu *Naphthochinon* und *Phthalsäureanhydrid*; von *Anthracen* zu *Anthrachinon*. Ferner die Oxydation von *Borneol* u. *Isoborneol* zu *Campher* und zu *Camphersäure*.

**Kl. 12. Nr. 203849** vom 17/3. 1907. [3/11. 1908].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Santalylhalogeniden.** Es wurde gefunden, daß man in glatter Weise u. mit guter Ausbeute das *Santalylchlorid* dadurch erhalten kann, daß man entweder aus dem *Santalolchlorcarbonat* durch Erhitzen die Kohlensäure abspaltet, das *Santalol* mit Phosgen in Ggw. von Basen behandelt, oder auf Santalol solche Mittel einwirken läßt, welche, wie Phosphorchloride, Thionylchloride etc., den Ersatz von Hydroxyl durch Halogen bewirken. Die Bromide und Jodide können in analoger Weise erhalten werden. Anstatt des reinen Santalols kann man auch das *Santelöl* selbst verwenden. Bei der bekannten Darst. von Santalylchlorid durch Erhitzen von Santelöl mit Salzsäure wird ein großer Teil des Materiales verharzt. *Santalylchlorid* ist ein farbloses Öl,  $K_p_{15}$  162—167°; es besitzt einen schwach aromatischen Geruch und mischt sich mit Ä., Chlf., Bzl. u. PAe. in jedem Verhältnis und gibt mit der mehrfachen Menge A. eine klare Lsg. *Santalolbromid* bildet ein bräunlichgelbes Öl, unl. in W., l. in Ä. und Chlf. in jedem Verhältnis und l. in einer mehrfachen Menge A.

**Kl. 12. Nr. 203791** vom 20/12. 1906. [29/10. 1908].

**Dr. Schmitz & Co., G. m. b. H., Düsseldorf, Verfahren zur Darstellung von Campher.** Das Verf. zur Darst. von *Campher* ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallalkoholate des *Borneols* oder *Isoborneols* eventuell unter Zusatz eines Lösungsmittels der Oxydation durch Sauerstoff oder Oxyde der Schwermetalle und Superoxyde, eventuell unter Benutzung eines Sauerstoffüberträgers unterwirft. Am geeignetsten, weil auch am bequemsten zugänglich, sind die Alkalialkoholate, doch sind auch die Alkoholate der Erdalkalien und Schwermetalle anwendbar. Ein Zusatz von Sauerstoffüberträgern, wie Platinschwamm, Nickel und anderes, kann erfolgen, ist aber auch fortzulassen, da auch ohne diese die Rk. schnell und glatt verläuft. Zweckmäßig arbeitet man derart, daß man das Alkoholat in Toluol oder anderen das Alkoholat lösenden Medien aufnimmt, bezw. sich bilden läßt und bei gewöhnlicher Temp. mit Sauerstoff oder Luft oder mit anderen, Sauerstoff leicht abgebenden Agenzien (Superoxyden, z. B. Bariumsuperoxyd, Magnesiumsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Zinksuperoxyd, sowie Oxyden der Schwermetalle, z. B. HgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und andere) behandelt. Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für die Überführung von *Borneol-* und *Isoborneolnatrium* in *Campher*.

**Kl. 12. Nr. 204163** vom 12/8. 1906. [29/10. 1908].

**Otto Zeitschel, Hamburg, Verfahren zur Darstellung von Bornylacetaten neben Camphen und Limonen (Dipenten) aus Pinen oder pinenhaltigen Ölen durch Erhitzen mit Essigsäure.** Das Verf. zur Darst. von *Bornylacetaten* neben *Camphen* und *Limonen (Dipenten)* aus *Pinen* oder pinenhaltigen Ölen durch Erhitzen mit *Essigsäure* ist dadurch gekennzeichnet, daß man die *Essigsäure* in annähernd molekularer Menge anwendet und die Mischung nur einige Stunden auf etwa 200° erhitzt. Die unverbrauchte S. wird entfernt und das neutrale Reaktionsprod. der fraktionierten Dest. unterworfen. Bei sehr geringer Verharzung werden bei einem gut geleiteten Prozeß auf diese Weise etwa 10—15% *Camphene* (einschließlich *Fenchene*?), 30 bis 40% *Limonen (Dipenten)* und 30—40% *Acetate* der Borneole (einschließlich *Fenchyl-*

alkohole?) erhalten. Die Prodd. sollen zur Darst. von Borneolen und Campher, bezw. zu Parfümeriezwecken Verwendung finden.

**Kl. 12 q. Nr. 201261** vom 16/4. 1907. [14/10. 1908].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus o-Kresol und Formaldehyd.** Das in HAGERs pharm.-techn. Manuale (1903) 709 beschriebene, durch Einw. von Formaldehyd und Salzsäure auf Rohkresol erhaltene, als *Schellackersatz* verwendbare Kondensationsprod. gibt den damit behandelten Gegenständen, insbesondere den Möbeln einen häßlichen Geruch, woran seine praktische Verwendung scheiterte. Ein Prod., das diesen Mangel nicht aufweist u. ein ganz hervorragendes Ersatzmittel für Schellack darstellt, wird nun erhalten, wenn man statt Rohkresol *reines o-Kresol* verwendet und etwa 10 Tle. desselben auf 7 Tle. einer 40%ig. Formaldehyd und 10 Tle. W. in Ggw. geringer Mengen Salzsäure oder einer anderen S. aufeinander einwirken läßt. Das neue weingelb bis hellbraun gefärbte *Harz* löst sich in verd. Alkalien, ist sl. in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Ä., Schwefelkohlenstoff, Acetylentetrachlorid und Chlf., etwas l. in Bzl., Dichlorhydrin und Terpeneol, wl. in Bzn. und Tetrachlorkohlenstoff und unl. in Terpentinöl, fetten Ölen, wie Leinöl und SS. Beim Erhitzen auf etwa 90° fängt das neue Prod. an zu erweichen und ist bei 110—120° geschmolzen. Es gibt, in gleicher Weise wie natürlicher Schellack angewandt, sowohl beim Lackieren, wie Polieren auf Holz, Eisen etc. einen rasch trocknenden, hervorragend leuchtenden Überzug.

**Kl. 12 q. Nr. 202770** vom 16/3. 1907. [13/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167743 vom 19/8. 1904; vgl. früheres Zus.-Pat. 172300; C. 1906. II. 478.)

**R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von p-Chlor-1-oxyanthrachinon.** Während es weder in wss. Suspension, noch bei Anwendung verd. Essigsäure gelingt, Chlor in das 1-Oxyanthrachinon einzuführen, wird nun das *p-Chlor-1-oxyanthrachinon* in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man auf die wss. Suspension von 1-Oxyanthrachinon bei Ggw. größerer Mengen *Schwefelsäure* naszierendes Chlor bei etwa 115° einwirken läßt.

Von dem nach Pat. 131403 (vgl. C. 1902. II. 80) erhaltenen und ebenfalls als *p-Chlor-1-oxyanthrachinon* bezeichneten Prod. ist das nun erhaltene Chlorderivat erheblich verschieden; es ist rein gelb und ll. in h. A., während jenes orange gelb und swl. in A. ist. In konz. Schwefelsäure löst sich das neue Prod. mit orangefarbener Farbe; sl. ist es in h. Eg. und k. Bzl. Mit primären, aromatischen Aminen liefert es grüne Farbstoffe, was dafür spricht, daß es das Chlor in p-Stellung enthält. Erhitzt man die M., nachdem dieselbe grün geworden ist, längere Zeit auf höhere Temp., so werden braunrote Prodd. gebildet.

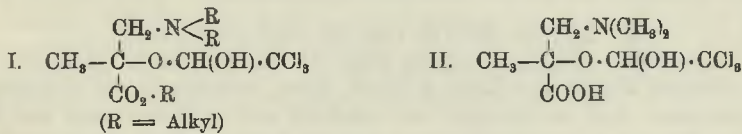
**Kl. 12 q. Nr. 203388** vom 10/1. 1907. [19/10. 1908].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Alkylthiosalicylsäuren.** Das neue Verf. vermeidet sowohl die Anwendung der äußerst unangenehmen Mercaptane als auch die vorherige Darst. der sehr luftempfindlichen und daher technisch schwer zu handhabenden Thiosalicylsäure und gestattet die Darst. der Alkylthiosalicylsäuren aus den *o-Aminobenzoesäuren* in einer Operation dadurch, daß man auf die *o-Diazobenzoesäure*, bezw. auf deren Homologe oder Substitutionsprodd., zweckmäßig nach Neutralisation der Carboxylgruppe, *alkylschwefelsaure Salze* in Ggw. von *Sulfiden* oder *Sulphydraten der Alkalien* oder *Erdalkalien* einwirken läßt. So ergibt die aus *Anthranilsäure* in üblicher Weise erhaltene *o-Diazobenzoesäure* mit Schwefelnatrium und methyl-

schwefelsaurem Natrium bei 60—70° die *Methylthiosalicylsäure*, F. 168—169°; in analoger Weise wird die in k. W. äußerst wl., leichter in A. und Essigsäure l. *Äthylthiosalicylsäure*, F. 134—135°, erhalten. Verwendet man *homologe* oder *substituierte* o-Diazobenzoensäuren, so werden homologe u. substituierte *Alkylthiosalicylsäuren* erhalten. Die Alkylthiosalicylsäuren dienen zur Darst. *schwefelhaltiger Farbstoffe*, auch sollen sie wegen ihrer wertvollen therapeutischen Eigenschaften als Arzneimittel Anwendung finden.

Kl. 12 q. Nr. 203643 vom 5/7. 1907. [26/10. 1908].

**Les établissements Poulenc frères und Ernest Fourneau, Paris, Verfahren zur Darstellung von Chloraldialkylaminooxyisobuttersäurealkylestern.** Diese neuen Körper, denen die Konstitution (I) zukommt, werden erhalten, wenn man Dialkylaminooxyisobuttersäurealkylester mit wasserfreiem, kurz vorher destilliertem Chloral behandelt; sie zeichnen sich durch ihre stark ausgeprägten *schlafferregenden Eigenschaften*, sowie durch geringe Giftigkeit aus. Sie sind gegen sd. W. und verd. Ätznatron ziemlich beständig, werden jedoch langsam an der feuchten Luft unter Entstehung der entsprechenden in W. l. S. verseift. Die neuen Prodd. sind in SS. l. und werden aus ihrer sauren Lsg. durch Alkalien gefällt. So wird aus dem *Dimethylaminooxyisobuttersäureäthylester* (Pat. 198306, vgl. C. 1908. I. 1956) und nachfolgende Dest. der in allen organischen Lösungsmitteln l., in W. unl. *Chloraldimethylaminooxyisobuttersäureäthylester* in viereckigen Prismen, F. 66—67°, erhalten; das *Chlorhydrat* krystallisiert in feinen Nadeln (F. 181—182°) die in W. u. A. ll., in Aceton dagegen wl. sind. Aus dem *Dimethylaminooxyisobuttersäurepropylester* (Patent 198306) wird der *Chloraldimethylaminooxyisobuttersäurepropylester* aus PAe. in wunderschönen, durchsichtigen Krystallen, F. 65°, erhalten; derselbe ist etwas beständiger als die entsprechende Äthylverb. und widersteht etwas länger dem verseifenden Einfluß der Luftfeuchtigkeit als der Methyl ester. Wird der Körper einige Tage lang in der feuchten Luft sich selbst überlassen, so wandelt er sich in die entsprechende *Säure* (II.) um, die unl. in Ä., l. dagegen in W., A.

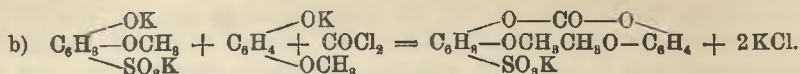


und Aceton ist. — Man kann sich bei der Dest. der neuen Verb. auch damit begnügen, das wasserfreie Chloral mit der Base einfach zu vermischen, ohne zu einer Dest. zu schreiten. In den meisten Fällen, besonders wenn die verwendete Base einen hohen Kp. besitzt, ist es vorzuziehen, eine Dest. des Gemisches nicht vorzunehmen, da eine solche stets mit erheblichen Verlusten verbunden ist.

Kl. 12 q. Nr. 203754 vom 26/6. 1907. [30/10. 1908].

**Alfred Einhorn, München, Verfahren zur Darstellung von Salzen der Guajacolcarbonatmono- und -disulfosäure.** Salze der bisher nicht bekannten Mono- und Disulfosäuren des Guajacolcarbonats, welche wasserlöslich sind, entstehen, wenn man Phosgen auf Guajacolsulfosäuren oder auf Gemische von Guajacol und einer Guajacolsulfosäure in Ggw. von Alkalien und deren bekannten Ersatzmitteln wie Pyridinbasen etc. im Sinne der folgenden Gleichungen einwirken läßt:





Die Salze der Sulfosäuren des Guajacolcarbonats sind Zwischenglieder zwischen den in der Medizin am meisten gebrauchten beiden Guajacolpräparaten, dem Guajacolcarbonat und den guajacolsulfosauren Salzen (z. B. Thiocol). Vor dem Guajacolcarbonat haben sie den Vorzug, in Wasser leicht löslich zu sein, vor dem Thiocol zeichnen sie sich dadurch vorteilhaft aus, daß sie einen besseren Geschmack besitzen und mit Eisensalzen keine Farbenreaktion geben und daher mit Eisenpräparaten zusammen therapeutisch verwendet werden können. Das gemäß Gleichung a) erhaltene *guajacolcarbonatdisulfosaure Kalium* krystallisiert aus W., reduziert Silberlösung nicht, wodurch es sich vom Thiocol unterscheidet; aus verd. A. krystallisiert es in spitzen Nadeln; es ist in Methylalkohol nur in Spuren, in A. ganz unl. Weder Salzsäure noch Schwefelsäure verändern die konz. wss. Lsg. des Salzes. — Das *guajacolcarbonatmonosulfosaure Kalium* (siehe Gleichung b) bildet aus W. fettglänzende, prismatische Blättchen; aus verd. A., in dem es zwl. ist, krystallisiert es in glänzenden Nadelchen, aus Methylalkohol, in dem es wl. ist, in langen Nadeln und aus absol. A., in dem es außerordentlich wl. ist, scheidet es sich in mikroskopischen, undeutlichen Kryställchen ab. Salzsäure oder Schwefelsäure verändern die konz. wss. Lsg. nicht.

**Kl. 16. Nr. 203085** vom 22/1. 1908. [19/10. 1908].

Gustav Schreiber, Gerstungen und Max Rathke, Berka, Werra, *Verfahren zur Herstellung eines nicht wasseranziehenden Düngemittels*. Die Anwendung des als Chilesalpetersatz dienenden *Kalksalpeters* bietet wegen der großen Wasseranziehungskraft dieses Präparats praktische Schwierigkeiten. Um diesem Übelstande abzuhelfen, mischt man Kalksalpeter in äquivalenten Mengen mit den *Sulfaten der Alkalien*, dem Doppelsalze *Kalium-Magnesiumsulfat* oder mit *calciniertem Kieserit*, und erhält hierdurch ein Prod., welches die Wasseranziehung in nicht höherem Maße besitzt als der Chilesalpeter des Handels.

**Kl. 17g. Nr. 202778** vom 3/6. 1904. [16/10. 1908].

L'air liquide, société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude und René J. Lévy, Paris, *Vorrichtung zur Zerlegung der atmosphärischen Luft in Sauerstoff und Stickstoff mittels Verflüssigung und Rektifikation*. Die bei dieser Vorrichtung benutzten Verff. bestehen im wesentlichen darin, die Gesamtheit der zu behandelnden komprimierten u. abgekühlten Luft in einer homogenen Fl. zu verflüssigen, die aus dem bei der Zerlegung gewonnenen fl. *Sauerstoff* gebildet wird. Die Fl. wird verdampft, u. die so gewonnenen Dämpfe liefern den gasförmigen Sauerstoff, welchen man dazu verwendet, eine Rektifikation der *verflüssigten Luft* herbeizuführen. Die Rektifikation bewirkt man vorzugsweise mittels inniger Berührung zwischen den Gasen und der fl. Luft, wobei bei jeder Berührung das Gas nacheinander Schichten der zu rektifizierenden Fl. durchstreicht. Von den Vorrichtungen, welche zur Ausübung derartiger Verff. benutzt wurden, unterscheidet sich die vorliegende dadurch, daß die Vorrichtung im wesentlichen aus einer Rektifikationssäule u. einem einzigen Verdampfergefäß besteht, welches mit einem Abzugsrohr für den gasförmigen Sauerstoff versehen ist, während ein Teil desselben zur weiteren Benutzung fortgeleitet wird und der übrige Teil des gasförmigen Sauerstoffs dazu verwendet wird, eine Rektifikation der Luft herbeizuführen.

**Kl. 18a. Nr. 203086** vom 29/1. 1907. [16/10. 1908].

Walther Mathesius, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von*

*metallischem Eisen aus seinen Erzen durch Reduktion der Oxyde mittels Gases und späterer magnetischer oder anderweiter Aufbereitung des Erzes.* Dieses Verf. bezweckt, einen Eisenschwamm zu erzeugen, der derart mit Kohlenstoff verbunden ist, daß er ohne Anwendung irgendwelcher Schutzmaßregeln direkt mit der Luft, mit W. od. dgl. in Berührung gebracht werden kann, ohne in stärkerem Maße oxydiert zu werden. Das Verf. besteht darin, daß man die erwärmten Erze unterhalb der Sinterungstemp. der begleitenden Gangarten einem Strom reduzierender Gase aussetzt. Dabei werden zunächst die Oxyde in Metall verwandelt. Hierdurch, sowie durch Wärmeabgabe an die kälteren Reduktionsgase und durch Ausstrahlung wird die Temp. der Erze im Verlaufe des Prozesses so weit erniedrigt, daß bei genügend großer Einwirkungsdauer der reduzierenden Gase eine starke Kohlhung des metallischen Eisens, bis zu 9%, eintritt, die überwiegend auf der an und für sich bekannten Spaltungsreaktion des Kohlenoxyds beruht, die durch die Gleichung  $2CO = C + CO_2$  veranschaulicht wird. Das Erz ist durch die Vorbehandlung sehr mürbe geworden und kann daher leicht zerkleinert werden, so daß nunmehr eine magnetische oder anderweite Aufbereitung in Anwendung kommen kann.

**Kl. 18a. Nr. 203087** vom 30/10. 1907. [17/10. 1908].

**Frank William Harbord**, Englefield Green (Surrey, Engl.), *Verfahren zum Trocknen von Gebläseluft für Hochöfen mittels wasseranziehender Salze.* Als wasseranziehende Salze werden bei diesem Verf. solche verwendet, welche, wie *Kupfer-, Zink- oder Magnesiumsulfat*, ohne flüssig zu werden, aus der Luft W. aufnehmen u. bei mäßiger Temp. wieder abgeben. Chlormagnesium u. dgl. ist daher für vorst. Zweck nicht geeignet, da sie bei Wasseraufnahme mehr oder weniger fl. werden und durch wiederholtes Schmelzen zur Entfernung des aufgenommenen W. eine Zers. erleiden. Zur Ausführung des Verf. werden poröse Stoffe in Form von Ziegeln, z. B. aus Bimsstein, Kieselgur, Schlacke, Gips, Koks od. dgl., mit einer starken Lsg. dieser Salze getränkt u. bis zur Austreibung des W. mit h. Luft behandelt, worauf der Gebläsewind durch die so wasserfrei gemachten Ziegeln zwecks Abgabe seines Wassergehalts geleitet wird. Haben die Ziegeln so viel W. aufgenommen, daß sie nicht mehr trocknend wirken, so werden sie wieder durch h. Luft entwässert. Vorteilhaft hat man zwei mit diesen Ziegeln beschickte Trockenkammern zur Verfügung, um sie abwechselnd zum Trocknen des Windes benutzen und in der Zwischenzeit wieder entwässern zu können.

**Kl. 21f. Nr. 203887** vom 31/10. 1907. [23/10. 1908].

**Karl Bittersberg**, Berlin und **Hermann Rubert**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden aus chinesischer Tusche für elektrische Glühlampen.* *Chinesische Tusche* gibt Glühfäden von großer Leuchtkraft und großer Ökonomie; zu ihrer Herst. wird chinesische Tusche pulverisiert und mit dest. W. zu einer Paste verarbeitet und diese unter sehr hohem Druck zu Fäden gepreßt, welche uncarbonisiert vor dem Einschmelzen in die Birne einem Strom von sehr hoher Spannung ausgesetzt und so leitungsfähig gemacht werden.

**Kl. 21g. Nr. 203888** vom 26/4. 1908. [28/10. 1908].

**Dionisie D. Mardan**, Freiberg, Sachsen, *Physikalischer Apparat für bergmännische Orientierungsmessungen zur Bestimmung von Magnetferzlageren.* Dieser App. benutzt die Magnetwrkg. auf Eisenfeilspäne, welche auf einer ausgespannten Membran ausgebreitet sind, u. ist gekennzeichnet durch eine im ablesbaren Neigungswinkel verstellbare magnetische Metallplatte und die im verstellbarer, ablesbarer Entfernung darüberliegende vorgenannte Membran, auf der sich Kraftlinienfiguren bilden, die, weil unter bekannten Verhältnissen gewonnen, die Schlüssel für die im

Felde gewonnenen Magnetometerfiguren ergeben. Bei der Benutzung des App. wird derselbe so aufgestellt, daß die Metallplatte von Nord nach Süd gerichtet ist.

**Kl. 21g. Nr. 203904** vom 9/5. 1907. [30/10. 1908].

**Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Kontaktstiften, bezw. Kontaktplättchen aus schwer oxydierendem Material.** Zur Herst. von elektrischen Kontaktstiften und -plättchen aus schwer oxydierendem Material wie Platin, Silber oder dgl. wird ein aus solchem Material und einem billigen Material, wie Kupfer zusammengesetztes Prod. verwendet; aus demselben werden nun die betreffenden Körper in der Weise gestanzt, bezw. gepreßt, daß der den Kontakt bildende Teil des fertigen Körpers nur aus dem schwer oxydierenden, der übrige zur Befestigung dienende Teil dagegen ganz oder teilweise aus dem billigen Material gebildet wird.

**Kl. 22b. Nr. 203436** vom 29/11. 1906. [20/10. 1908].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.** Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß Anthrachinon äußerst leicht und glatt einen wertvollen Küpenfarbstoff liefert, wenn man es in schwefelsaurer Lsg. mit Metallen behandelt. Zu analogen Prodd. gelangt man auch, wenn Derivate des Anthrachinons dem gleichen Verf. unterworfen werden; als geeignete Anthrachinonderivate seien z. B. erwähnt:  $\alpha$ -Nitroanthrachinon, Halogenanthrachinone, Methylanthrachinone oder Anthrachinon-sulfosäuren.  $\beta$ -Aminoanthrachinone und deren Derivate sind hier ausdrücklich ausgenommen, da ihre Behandlung mit Metallen in schwefelsaurer Lsg. zwecks Darst. von Küpenfarbstoffen bereits Gegenstand des Pat. 190656 (vgl. C. 1907. II. 2010) ist. Der aus Anthrachinon erhaltene Farbstoff färbt beispielsweise Baumwolle in braunen Tönen, der aus  $\alpha$ -Nitroanthrachinon in dunklen oliven Nuancen, der aus  $\beta$ -Chloranthrachinon gelbbraun, der aus  $\beta$ -Methylanthrachinon braun und der aus 1,5-Dichloranthrachinon grauschwarz.

**Kl. 22c. Nr. 203029** vom 20/10. 1907. [12/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198644 vom 14/2. 1907; vgl. C. 1908. I. 2119.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Halogenierungsprodukten aus stickstoffhaltigen Substitutionsprodukten der Thioindigoreihe.** Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß man dieselbe Steigerung der Echtheit, wie gemäß dem Hauptpat., bewirken kann, wenn man statt des 6,6-Diaminothioindigos des Hauptpat. die braunen Farbstoffe, die durch Kondensation von in beiden Orthostellungen zur  $\text{SCH}_2\text{COOH}$ -Gruppe unbesetzten *m*-Aminothioglykolsäuren, bezw. deren Acidylderivaten mittels Schwefelsäurechlorhydrin erhalten werden, anwendet. Während das Verf. des Hauptpatentes aus einem braunen Farbstoff einen orangefarbenen entstehen läßt, entsteht hier aus einem rötlichbraunen Farbstoff ein brauner Farbstoff; dieser zeigt im Gegensatz zum nicht halogenisierten Farbstoff eine ganz hervorragende Echtheit. Ersetzt man weiterhin die oben näher bezeichneten braunen Farbstoffe durch den blauen Farbstoff, der aus *m*-Amino-*o*-tolylthioglykolsäure  $\text{CH}_3 : \text{SCH}_2\text{COOH} : \text{NHC}_2\text{H}_5\text{O} = 1 : 2 : 4$ , bezw. deren Acidylderivaten durch Kondensation mit Schwefelsäurechlorhydrin erhalten wird, so wird durch die Halogenierung ebenfalls eine wesentliche Steigerung der Echtheit bewirkt; der so erhaltene Farbstoff färbt in der Küpe blau.